

Interner Bericht
DESY F41
HASYLAB 89-08
JULI 1989

RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN AN LITHIUMNIOBAT, LiNbO_3 :
AUSWIRKUNGEN DER ANISOTROPEN CHEMISCHEN UMGEBUNG
AUF DAS STREUVERMÖGEN VON NIOB

Eigentum der	DESY	bibliothek
Property of		library
Zugang:	14. SEP. 1989	
Accessions:		
Leih ist:	7	Tage
Loan period:		days

von
A. Petcov



**RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN AN LITHIUMNIOBAT, LiNbO_3 :
AUSWIRKUNGEN DER ANISOTROPEN CHEMISCHEN UMGEBUNG
AUF DAS STREUVERMÖGEN VON NIOB**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität des Saarlandes
von

Alexe Petcov

Saarbrücken

1989

Tag des Kolloquiums: 6. Juli 1989

Dekan: Prof. Dr. H. G. Zimmer

Berichterstatter: Prof. Dr. K. F. Fischer

..... Prof. Dr. H. Ruppertsberg

**X-Ray Investigations on Lithium Niobate, LiNbO_3 :
Effects of the Anisotropic Chemical Environment
on the Niobium Scattering Factor**

A. Petcov

Abstract The investigations carried out on lithium niobate revealed a pronounced anisotropy of the Nb anomalous dispersion induced by the anisotropic chemical environment. The exhibited dependence of the correction terms f' and f'' on the crystal orientation with respect to the polarisation of the incoming photons has been modelled by introducing a general second rank tensor $\hat{D}(\omega)$, which acts on the scalar energy dependent part of the Nb scattering factor and is compatible with the site symmetry of the anomalous scatterer.

The antisymmetric component of $\hat{D}(\omega)$ causes the violation of the c-glide plane extinction rule and affects the Bragg-intensities of "oxygen"-reflections $(hk.l)$, $l = 2n + 1$ in the vicinity of the Nb K-absorption edge.

An energy dependent three dimensional representation of the LiNbO_3 absorption indicatrix resulting from the symmetric component of $\hat{D}(\omega)$ was gained by a χ -scan method. The interference effects observed in transmission experiments could be explained in terms of a classical model involving simultaneous occurrence of X-ray dichroism and birefringence.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG	1
2.	ELASTISCHE STREUUNG VON RÖNTGENSTRAHLEN	4
2.1.	Streuung an Elektronen	4
2.2.	Streuung an freien Atomen	8
2.3.	Einfache Streuung an makroskopischen Systemen	14
2.3.1.	Vorwärtsstreuung	14
2.3.2.	Beugung	18
3.	METHODEN ZUR BESTIMMUNG DER DISPERSIONS- KORREKTURTERME f' UND f''	25
3.1.	Theoretische Methoden	25
3.2.	Experimentelle Methoden	27
3.2.1.	Vorwärtsstreuexperimente	27
3.2.2.	Beugungsexperimente	28
4.	PROBENKRISTALLE	31
4.1.	Physikalische Eigenschaften von LiNbO_3	31
4.2.	Kristallstruktur von LiNbO_3	31
4.3.	Das Nb-Atom im oktaedrischen Ligandfeld	34
4.4.	Probenpräparation	36
5.	KANTENFERNE UNTERSUCHUNGEN MIT KONVENTIONELLER EINKRISTALL-DIFFRAKTOMETRIE	38
5.1.	Messungen mit AgK_α -Strahlung und Datenbehandlung	38
5.2.	Datenauswertung	39
5.3.	Messungen mit Mo-K_α -Strahlung: die $h\bar{h}l$ -Reflexe	44
5.4.	Diskussion	46
5.4.1.	Verallgemeinerung des Tensor-Modells: "verbotene Reflexe"	46
5.4.2.	Folgerungen des eingeführten Tensor-Modells	48
6.	MODELLRECHNUNGEN ÜBER DEN EINFLUSS DER ANISOTROPEN CHEMISCHEN UMGEBUNG AUF DIE BESTIMMUNG VON f' UND f'' ...	49
6.1.	Auswirkung der anisotropen Elektronendichte auf die LSQ-Verfeinerung von f' und f''	49
6.2.	Die absoluten Bijvoet-Differenzen für das allgemeine Modell des Streufaktors	54

7.	INSTRUMENTELLES	58
7.1.	Synchrotronstrahlung	58
7.2.	Das Zwei-Achsen-Diffraktometer	60
7.3.	Das Fünf-Kreis-Diffraktometer	62
8.	KANTENNAHE RÖNTGEN-BEUGUNGSMESSUNGEN	63
8.1.	Untersuchung "verbotener" Reflexe	63
8.1.1.	Nachweis "verbotener" Reflexe (hf.1), $l = 2n+1$	63
8.1.2.	Energieabhängigkeit der Integralintensität "verbotener" Reflexe	67
8.1.3.	Polarisationsabhängigkeit der Integralintensität "verbotener" Reflexe	71
8.2.	Dispersionsbeiträge zur Intensität von "Sauerstoff"-Reflexen	73
9.	KANTENNAHE EXPERIMENTE IN TRANSMISSION	75
9.1.	Experimenteller Aufbau	75
9.2.	Messungen mit $\epsilon = \epsilon_0$	77
9.2.1.	Datensammlung und Auswertung	77
9.2.2.	Interpretation	90
9.3.	Messungen mit $\epsilon \neq \epsilon_0$	93
9.3.1.	Weiterentwicklung des Experimentaufbaus: die Beziehung zur Kristalloptik	93
9.3.2.	Datensammlung	96
9.3.3.	Modellvorstellung	100
9.3.4.	Datenauswertung und Diskussion	104
10.	ZUSAMMENFASSUNG	115
11.	ANHANG	118
11.1.	Modellrechnungen über den Einfluß bindungs- induzierter Ladungsumverteilung auf relative Bijvoet-Differenzen	118
11.2.	Regressions- und Korrelationsanalyse	119
11.3.	Reflexliste des BALDIE-Datensatzes	127
12.	LITERATURVERZEICHNIS	134

1. EINLEITUNG

Coster, Knol und Prins /C5/ konnten 1930 an Zinksulfid, ZnS , zeigen, daß sich das Streuverhalten der Zn-Atome bei Wellenlängen in der Nähe der Zink-K-Absorptionskante deutlich von dem der S-Atome unterscheidet.

Die daraus resultierende Verletzung des optischen Prinzips der Umkehrbarkeit des Strahlenganges, das in der Kristallographie durch das Friedel'sche Gesetz dargestellt ist, beruht auf der Anregung der im Atom gebundenen Elektronen. Wenn die Photonenenergie in der Nähe und besonders oberhalb einer der Elektronenbindungsenergien liegt, tritt eine von n abweichende Phasenänderung bei der Streuung von Röntgenwellen auf. Dieser in der kristallographischen Literatur als anomale Dispersion bezeichnete Resonanzeffekt wird durch einen komplexen Atomstrefaktor berücksichtigt, der sowohl theoretisch als auch experimentell viel untersucht wurde. Da sich die bisher verwendeten quantenmechanischen Modelle hauptsächlich mit freien Atomen befassen und die Mehrzahl der Röntgenexperimente mit unpolarisierter ("isotroper") Strahlung durchgeführt werden, beschränkt sich die konventionelle Darstellung des atomaren Streuvermögens auf skalare Größen.

Mit der Verfügbarkeit der hoch-polarisierten ("anisotropen") Synchrotronstrahlung konnte zunächst durch Absorptionsexperimente /C3/ und später durch Beugungsintensitätsmessungen /T1/ gezeigt werden, daß Kantenatome, die sich in einer anisotropen chemischen Umgebung befinden, ein anisotropes resonantes Streuvermögen aufweisen können.

Das in den letzten Jahren entwickelte phänomenologische Modell /T1, D1/ zur Beschreibung dieses Streuverhaltens stellt die Korrekturterme für die anomale Dispersion f' und f'' in der Nähe einer Absorptionskante durch symmetrische Tensoren 2. Stufe dar. Dadurch können in Kristallen der Raumgruppen mit translationshaltigen Symmetrieelementen Beiträge zu "verbotenen" Reflexen geliefert werden.

Um die Anwendung der Synchrotronstrahlung bei Strukturuntersuchungen mittels anomaler Dispersion zu unterstützen, ist daher eine vertiefte Kenntnis der Energie- und Polarisationsabhängigkeit von f' und f'' im Absorptionskantenbereich erforderlich.

Die gegenwärtig erzielte Meßgenauigkeit führte zur Beobachtung energieunabhängiger Abweichungen vom kugelsymmetrischen Atomformfaktor, die aus der Deformation der atomaren Elektronendichte bei der Bildung der chemischen Bindung entstehen. Diese nicht-resonante Anisotropie konnte durch Einführung von Multipol-Modellen /S2/, die die bindungsinduzierte Ladungsumverteilung beschreiben, dargestellt werden.

Zur Klärung grundlegender Fragen bezüglich der Anisotropie des atomaren Streuvermögens wurden auf Anregung von Herrn Prof. K. Fischer im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) Messungen an Lithiumniobat in der Nähe der Niob-K- Absorptionskante durchgeführt. Dieser ferroelektrische Kristall, der wegen besonderer physikalischer Eigenschaften vielseitig untersucht worden ist, wurde aufgrund seiner polaren Struktur und seiner Verfügbarkeit in sehr guter Qualität als Probe ausgewählt.

Die Annahme, daß wegen der stark anisotropen chemischen Umgebung von Niob eine polarisationsabhängige Anisotropie der anomalen Dispersion in LiNbO_3 zu beobachten wäre, konnte durch interferometrische Untersuchungen bestätigt werden. Es wurden unterschiedliche f' -Werte für zwei Kristallorientierungen bezüglich der Hauptpolarisationsrichtung der Synchrotronstrahlung ϵ_0 , nämlich $c \parallel \epsilon_0$ und $c \perp \epsilon_0$, gemessen /B2/.

Aufgrund dieser Ergebnisse begann diese Arbeit mit dem Ziel, eine genauere Beschreibung der Energie- und Polarisationsabhängigkeit von f'' des Niobatoms in LiNbO_3 mit anderen Untersuchungsmethoden zu erreichen.

Um die Interpretation der Ergebnisse verschiedener Meßmethoden in einer konsequenten Darstellung zu ermöglichen, wird in § 2 ein vollständiges Modell für das Streuvermögen der sich in anisotroper chemischer Umgebung befindenden Atome aufgebaut.

In § 3 werden theoretische und experimentelle Methoden zur Bestimmung der Korrekturterme f' und f'' für die anomale Dispersion analysiert.

Die in dieser Arbeit verwendeten Probenkristalle werden in § 4 im Zusammenhang mit Struktureigenschaften des LiNbO_3 charakterisiert.

Die mit konventioneller Einkristall-Diffraktometrie durchgeführten Untersuchungen und die entsprechende Verallgemeinerung des Tensor-Modells für f' und f'' sind in § 5 behandelt.

Folgerungen des entwickelten Modells für den Streufaktor des Niob-Atoms auf die Bestimmung von f' und f'' werden anhand von Modellrechnungen in § 6 untersucht.

Nach einer kurzen Darstellung der für die Messungen relevanten Eigenschaften der Synchrotronstrahlung und der benutzten Meßplätze in § 7 werden in § 8 Ergebnisse der kantennahen Röntgen-Beugungsexperimente zur Untersuchung "verbotener" Reflexe präsentiert.

Transmissionsexperimente und die damit gewonnenen Erkenntnisse über den symmetrisch-tensoriellen Anteil von f'' des Niob-Atoms werden in § 9 dargestellt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen und die daraus entstandene Modellvorstellung sind in § 10 zusammengefaßt.

2. ELASTISCHE STREUUNG VON RÖNTGENSTRAHLEN

In diesem Abschnitt sollen die grundlegenden Modelle zur Beschreibung der elastischen Streuung von Röntgenstrahlung behandelt werden. Dabei bedeutet elastisch energieerhaltend, d.h. der Endzustand und der Anfangszustand des streuenden Systems sind identisch. Die Schwerpunkte der Darstellung werden die modelleigenen Näherungen und die Polarisationsabhängigkeit der gestreuten Intensität sein.

2.1. Streuung an Elektronen

Streuung an freien Elektronen: die Thomson'sche Streuamplitude

Bezeichnungen: e , m - Ladung und Masse des Elektrons,
 \mathbf{E} - elektrische Feldstärke, \mathbf{k} - Wellenvektor,
 ω - (Kreis-)Frequenz, \mathbf{e}_0 , $\boldsymbol{\epsilon}$ - komplexe Einheitsvektoren der Strahlungspolarisation, c - Lichtgeschwindigkeit,
 \mathbf{R} - Ortsvektor, A_T - Thompson'sche Streuamplitude,
 P - Polarisationsfaktor, 2θ - Streuwinkel, χ - Winkel zwischen Streuebene und \mathbf{e}_0 , $\mathbf{n} = \mathbf{R}/|\mathbf{R}|$, $\mathbf{1}_x$, $\mathbf{1}_y$, $\mathbf{1}_z$ - Einheitsvektoren der Koordinatenachsen.

Wird ein freies Elektron, das sich zur Zeit $t = 0$ im Koordinatenursprung befindet, von einer elektromagnetischen Welle beliebiger Polarisation

$$\mathbf{E} = \mathbf{e}_0 \cdot E_0 \cdot \exp(i \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R} - i \omega t) \quad (2.1)$$

nicht-relativistisch beschleunigt, dann ist die Amplitude der mit dem i.A. komplexen Polarisationsvektor $\boldsymbol{\epsilon}$ gestreuten Strahlung

$$E_s = \boldsymbol{\epsilon} \cdot \left(-\frac{e}{mc^2} \right) \mathbf{e}_0 \frac{E_0}{|\mathbf{R}|} \quad (2.2)$$

Die Intensität der abgelenkten Welle ist

$$I = |\boldsymbol{\epsilon} \cdot A_T \mathbf{e}_0|^2 = P \cdot A_T^2 \quad (2.3)$$

mit

$$A_T = - \frac{e}{mc^2} \cdot \frac{E_0}{|R|} \quad \text{Thomson'sche Streuamplitude} \quad (2.4)$$

und

$$P = |\epsilon^* \cdot \epsilon_0|^2 \quad \text{Polarisationsfaktor} \quad (2.5).$$

Das Vorzeichen der Thomson'schen Amplitude bedeutet, daß die gestreute Welle stets einen Phasenunterschied π zur einfallenden Welle hat.

Für eine linear polarisierte einfallende Welle $\epsilon_0 = (1,0,0)$ resultiert nach Abb. 1 für die Polarisationskomponenten der gestreuten Strahlung

$$\epsilon_{\parallel} = \cos 2\theta (1_x \cos \chi + 1_y \sin \chi) - 1_z \sin 2\theta \quad (2.6)$$

$$\epsilon_{\perp} = 1_y \cos \chi - 1_x \sin \chi$$

und es folgt

$$P_{l.p.} = \cos^2 2\theta \cdot \cos^2 \chi + \sin^2 \chi \quad (2.7)$$

Für unpolarisierte Primärstrahlung wird der Polarisationsfaktor durch Mittelung über alle χ -Werte erhalten

$$P_u = \frac{1}{2} (\cos^2 2\theta + 1) \quad (2.8).$$

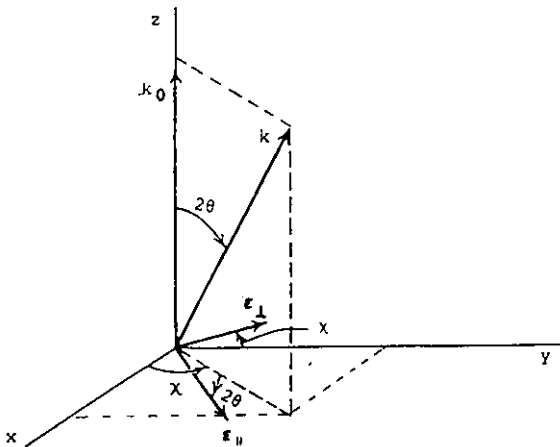


Abb. 1 Streugeometrie

Streuung an gebundenen Elektronen: die anomale Dispersion

Bezeichnungen: ω_0 , γ - Resonanzfrequenz und Dämpfungs-
konstante des gebundenen Elektrons, f_d - dipolarer Streu-
faktor, $\Delta\phi$ - Phasenunterschied

Nach dem klassischen elektrodynamischen Ansatz führt ein quasilastisch gebundenes Elektron im Feld der ebenen Welle (2.1) erzwungene Schwingungen aus. Seine Bewegungsgleichung ist

$$m(\ddot{\mathbf{R}} + \gamma\dot{\mathbf{R}} + \omega_0^2\mathbf{R}) = -e\mathbf{E} \quad (2.9).$$

Die Amplitude der mit dem Polarisationsvektor ϵ gestreuten Strahlung ist

$$E_S(\omega) = -\epsilon^* \cdot \left(\frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \right) A_T \epsilon_0 \quad (2.10)$$

und es folgt für die Intensität der abgebeugten Strahlung

$$I(\omega) = |\epsilon^* \cdot f_d(\omega) \epsilon_0|^2 A_T^2 = P f_d^2(\omega) A_T^2 \quad (2.11).$$

Der dipolare Streufaktor $f_d(\omega)$ ist der Quotient aus dipolarer Streuamplitude $E_S(\omega)$ für $\epsilon = \epsilon_0$ und Thomson'scher Streuamplitude A_T

$$f_d(\omega) = \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2 - i\gamma\omega} \quad (2.12).$$

Der Unterschied im Streuverhalten vom gebundenen Elektron und freien Elektron wird durch Umformulierung von $f_d(\omega)$ deutlich:

$$f_d(\omega) = 1 + \frac{\omega_0^2(\omega^2 - \omega_0^2) - \gamma^2\omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2\omega^2} + i \cdot \frac{\gamma\omega^3}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2.13).$$

(i) $f_d \rightarrow 1$ für $\omega \gg \omega_0$: das gebundene Elektron streut wie ein freies Elektron (nicht-resonante Streuung).

(ii) $f_d \neq 1$ für $\omega < \omega_0$: der Frequenzverlauf von $|f_d|$ (Abb. 2) zeigt ein Maximum und eine Halbwertsbreite, die von der Dämpfung γ abhängt. $f_d \neq 1$ bedeutet resonante Streuung, und die Abweichung des dipolaren Streufaktors von 1 wird in der Kristallographie als anomale Dispersion bezeichnet.

(iii) Der frequenzabhängige Phasenunterschied zwischen anregendem und angeregtem Feld (Abb. 3)

$$\Delta\phi = \arctg \frac{\text{Im } f_d}{\text{Re } f_d} = \arctg \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (2.14)$$

ist $\pi/2$ für $\omega = \omega_0$ und geht gegen π für $\omega \gg \omega_0$.

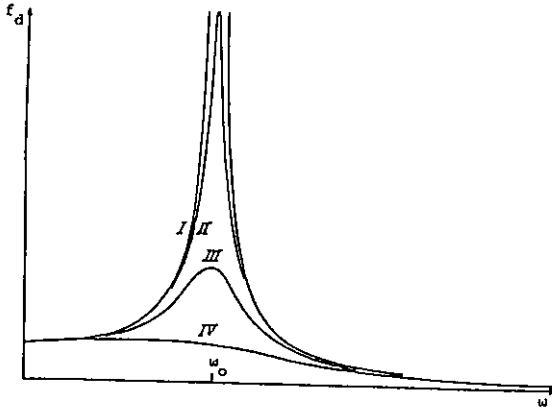


Abb. 2 Frequenzabhängigkeit von $|f_d|$ für zunehmende Dämpfung γ (I-IV)

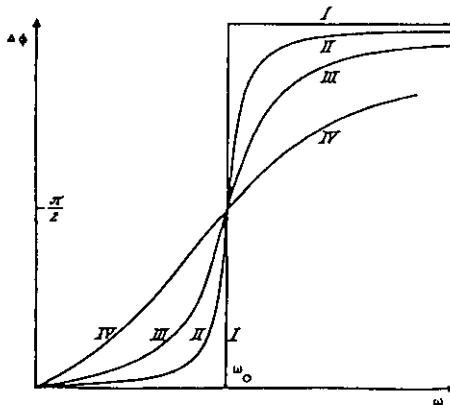


Abb. 3 Frequenzabhängigkeit der Phase von $|f_d|$ für zunehmende Dämpfung γ (I-IV)

2.2. Streuung an freien Atomen

Nicht-resonante Streuung: der Atomformfaktor

Bezeichnungen: Z - Anzahl der Elektronen im Atom,
 \mathbf{r} - Ortsvektor, $\rho_j(\mathbf{r})$ - radiale Komponente der
Elektronendichte für das j -te Elektron ($j = 1, \dots, Z$),
 $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ - Streuvektor, $f_0(\mathbf{q})$ - Atomformfaktor,
- Fouriertransformation

Aus der Thomson'schen Streuformel (2.2) folgt unmittelbar, daß die prinzipiell vorhandenen Streubeiträge vom Atomkern wegen seiner großen Masse vernachlässigt werden können.

Das Modell für die Beugung von Röntgenstrahlen am freien Atom basiert auf folgenden Hypothesen:

- (1) die Energiezustände der Elektronen sind total entartet, d.h. die zeitlich gemittelten Verteilungsfunktionen der einzelnen Elektronen sind kugelsymmetrisch ("unabhängiges Atom")
- (2) die Frequenz ω der einfallenden Strahlung ist weit entfernt von atomaren Resonanzen ("normale Streuung")
- (3) jedes Volumenelement der atomaren "Ladungswolke" streut gemäß der Thomson'schen Streuformel (2.2)
- (4) die Mehrfachstreuung innerhalb des Atoms ist vernachlässigbar ("erste Born'sche Näherung"), d.h. die Superposition der Streuwellen der einzelnen Elektronen ist zulässig.

Unter diesen Bedingungen ist der ϵ -polarisierte Streubeitrag eines Volumenelementes dV (Abb. 4)

$$dE_s = \epsilon^* \cdot \left[\sum_j \rho_j(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{q}} dV \right] \epsilon_0 A_T \quad (2.15).$$

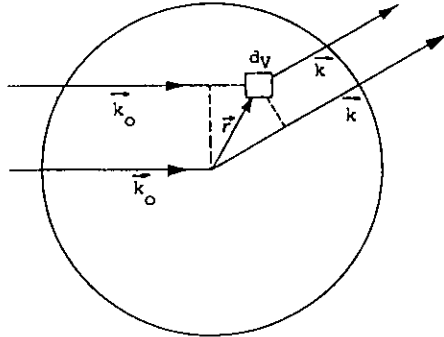


Abb. 4 Streugeometrie zur Berechnung des f_0

Für $\epsilon = \epsilon_0$ liefert die Integration über den ganzen Raum und die Normierung auf die Thomson'sche Streuamplitude das Streuvermögen des freien Atoms, den sogenannten Atomformfaktor

$$f_0(|\mathbf{q}|) = \sum_{j=1}^Z \int \rho_j(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{r}\mathbf{q}} dV \quad (2.16).$$

f_0 ist die Fouriertransformierte der gesamten atomaren Elektronendichteverteilung $\rho^{\text{at}}(\mathbf{r})$:

$$f_0(|\mathbf{q}|) = \int \sum_{j=1}^Z \rho_j(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{r}\mathbf{q}} dV = \int \rho^{\text{at}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{r}\mathbf{q}} dV = \mathcal{F} \rho^{\text{at}}(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

und kann als Summe der Beiträge einzelner Elektronen dargestellt werden:

$$f_0(|\mathbf{q}|) = \sum_{j=1}^Z f_{0j}(\mathbf{q}) \quad (2.18).$$

Der Atomformfaktor ist wegen der Kugelsymmetrie der stationären Elektronendichteverteilung nur vom Betrag des Streuvektors abhängig (Abb. 5a). Die relativ große räumliche Verteilung der Valenzelektronen führt dazu, daß deren Beitrag zum Atomformfaktor schnell mit $|q|$ abnimmt und für $|q| > 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ vernachlässigbar gegenüber dem Beitrag der Rumpfelektronen wird (Abb. 5b).

Die Intensität der nicht-resonant gestreuten Strahlung ist

$$I(|q|) = A_T^2 |\epsilon^* \cdot (\mathcal{F}_\rho^{\text{at}})(q) \epsilon|^2 = A_T^2 |\epsilon^* \cdot f_0(|q|) \epsilon|^2 \quad (2.19).$$

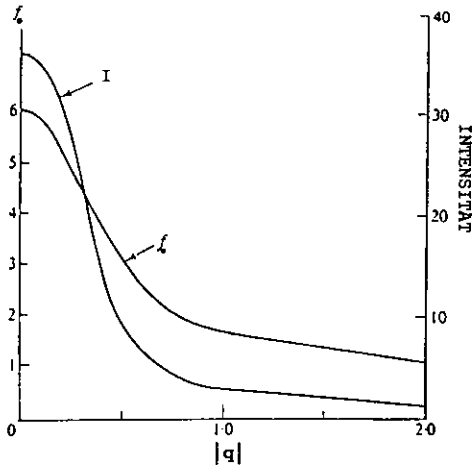


Abb. 5a Abhängigkeit des Atomformfaktors und der elastisch gestreuten Intensität von $|q|$ für Kohlenstoff

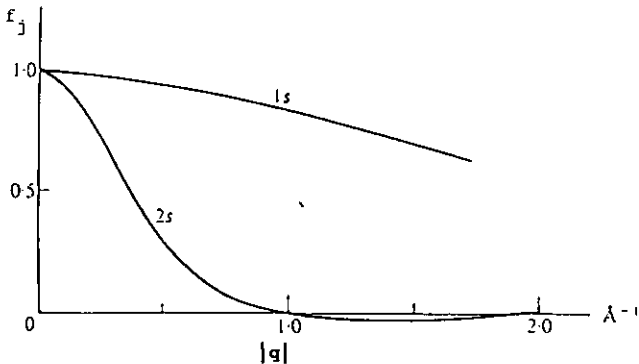


Abb. 5b Streubeiträge der 1s- und 2s-Elektronen

Resonante Streuung: die Korrekturterme f' und f''

Bezeichnungen: $f'(\omega)$, $f''(\omega)$ - Real- und Imaginärteil der anomalen Dispersionskorrektur, H - Wechselwirkungsoperator, H_{ij} - Matrixelement von H zwischen den Zuständen i und j des Atom+Photon-Systems, a - Anfangszustand, e - Endzustand, n - Anregungszustand, E_0 - Energie des atomaren Grundzustandes, E_n - Energie des atomaren Anregungszustandes n , $\hat{S}(\omega)$ - Streutensor, p - atomares Dipolmoment, $\chi(\omega)$ - Suszeptibilität, P - Hauptwert eines komplexen Bruchs, \hbar - Planck'sche Konstante.

Ist die Bedingung der "normalen" Streuung nicht erfüllt, so wird im Rahmen der klassischen Elektrodynamik der Streubeitrag des j -ten Elektrons in Anlehnung an (2.13) durch Einführung eines komplexen, frequenzabhängigen Korrekturterms Δf_j modifiziert:

$$f_j(\mathbf{q}, \omega) = f_{0j}(|\mathbf{q}|) + \Delta f_j(\omega) \quad (2.20).$$

Der atomare Streufaktor wird nach dem Superpositionsprinzip zusammengesetzt:

$$f(\mathbf{q}, \omega) = \sum_j^Z (f_{0j}(|\mathbf{q}|) + f'_j(\omega) + if''_j(\omega)) \quad (2.21)$$

sodaß

$$f(\mathbf{q}, \omega) = f_0(|\mathbf{q}|) + f'(\omega) + if''(\omega) \quad (2.22).$$

$f'(\omega)$ und $f''(\omega)$ werden als Korrekturterme der anomalen Dispersion bezeichnet.

Entsprechend dem für das j -te Elektron benutzten Dipol-Modell, weist der Frequenzverlauf des atomaren Streufaktors $|f(\mathbf{q}), \omega|$ Maxima auf, die den Resonanzfrequenzen der Elektronenschalen zuzuordnen sind.

Dieses Streuverhalten des Atoms wird bei der quanten-mechanischen Behandlung des Streuprozesses bestätigt. Unter der Annahme einer schwachen Wechselwirkung H zwischen dem elektromagnetischen Feld und dem Atom, ist die Intensität der gestreuten Strahlung in erster Näherung dem Quadrat des Atomformfaktors proportional

$$I(\mathbf{q}) = C |H_{ea}|^2 = C |\mathbf{e}^* \cdot f_0(|\mathbf{q}|)\mathbf{e}|^2 \quad (2.23).$$

Aus der zweiten Näherung resultiert zusätzlich eine komplexe Summe, in der die möglichen Anregungszustände des Atoms berücksichtigt werden

$$I(\mathbf{q}, \omega) = C |H_{ea} + \sum_n \frac{H_{en} \cdot H_{na}}{E_0 - E_n + \hbar\omega}|^2 = C |\mathbf{e}^* \cdot f(\mathbf{q}, \omega)\mathbf{e}|^2 \quad (2.24)$$

sodaß

$$f(\mathbf{q}, \omega) \neq f_0(|\mathbf{q}|).$$

Die Summenglieder besitzen Maxima für $\omega_n = |E_n - E_0|/\hbar$, die den klassischen Dipolanregungen entsprechen.

Der Frequenzverlauf des Imaginärteils von $f(\mathbf{q}, \omega)$ in (2.24) ist durch diejenigen Glieder geprägt, die Absorptionskanten beschreiben ($n =$ Kontinuumszustand). Für diese ist die Übergangswahrscheinlichkeit $|H_{en} \cdot H_{na}|^2$ sehr groß.

Sowohl in der klassischen als auch in der quanten-mechanischen Behandlung ist die Abweichung des Streufaktors $f(\mathbf{q}, \omega)$ vom Atomformfaktor $f_0(|\mathbf{q}|)$ auf die Polarisierung des Atoms zurückzuführen.

Der kausale Zusammenhang zwischen der elektrischen Feldstärke und dem im Atom induzierten Dipolmoment erlaubt die Ableitung der Kramers-Kronig-Beziehungen, wie z.B.

$$\text{Re } f(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int \frac{\omega' \text{Im } f(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' - f_0 \quad (2.25).$$

Der Ansatz von Placzek /B3/ ist

$$\sum_n \frac{H_{en} \cdot H_{na}}{E_0 - E_n + h\omega} = \epsilon^* \cdot \hat{S}(\omega) \epsilon_0 \quad (2.26)$$

mit $\hat{S}(\omega)$ Streutensor. Das im Atom von einem elektrischen Feld induzierte Dipolmoment \mathbf{p} ist durch $\hat{S}(\omega)$ bestimmt:

$$\mathbf{p}(\omega) = \hat{S}(\omega) \mathbf{E} \quad (2.27).$$

Für das freie Atom kann \hat{S} wegen der totalen Entartung beliebig orientiert sein, sodaß die beobachtete Größe der über alle Orientierungen gemittelte Wert von \mathbf{p} ist. Die atomare Suszeptibilität ist in diesem Fall ein Skalar

$$\bar{\mathbf{p}}(\omega) = \text{Sp } \hat{S}(\omega) \cdot \mathbf{E} = \chi(\omega) \cdot \mathbf{E} \quad (2.28).$$

2.3. Einfache Streuung an makroskopischen Systemen

Einfache Streuung an makroskopischen Systemen findet statt, wenn das effektive Feld an jeder Streueinheit allein durch die einfallende Welle bestimmt ist (die erste Born'sche Näherung).

2.3.1. Vorwärtsstreuung

Der komplexe Brechungsindex

Bezeichnungen: N - Dichte der Streuer, $\epsilon(\omega)$ - Dielektrizitätskonstante, $n(\omega)$ - Brechungsindex, $\mu(\omega)$ - linearer Absorptionskoeffizient.

Eine Platte bestehe aus N identischen Streuern pro Volumeneinheit. Fällt eine elektromagnetische ebene Welle (2.1) senkrecht auf die Platte (Abb. 6), so ist die Feldstärke der in O vorwärts gestreuten Welle

$$\mathbf{E}_s = \frac{2\pi i}{k} N E_0 \int d \cdot f(\mathbf{0}, \omega) \epsilon_0 e^{ikz_0} \quad (2.29).$$

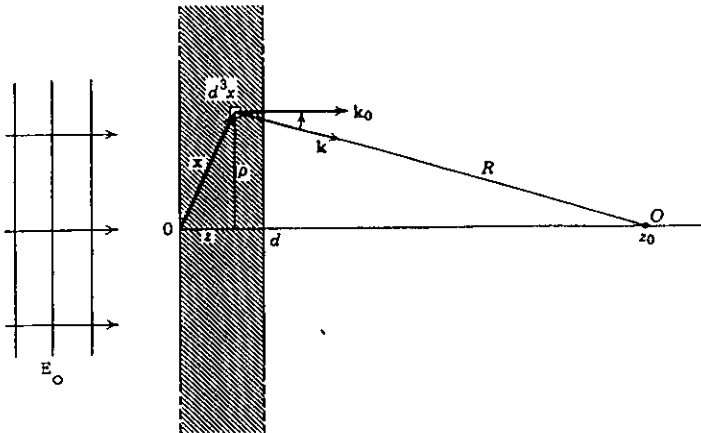


Abb. 6 Ebene Welle senkrecht zu einer dielektrischen Platte der Dicke d (nach /J1/)

Die Amplitude der gesamten Feldstärke in O mit derselben Polarisation wie die einfallende Strahlung beträgt

$$\epsilon_0^* \cdot \mathbf{E} = E_0 e^{ikz_0} \left[1 + 2\pi i \frac{Ne^2 d}{\omega mc} \epsilon_0^* \cdot f(\mathbf{o}, \omega) \epsilon_0 \right] \quad (2.30).$$

Wird die Platte als ein homogenes Medium der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon(\omega)$ betrachtet, dann ist die Amplitude der durchgelassenen Welle /J1/

$$\epsilon_0^* \cdot \mathbf{E}(\text{makroskopisch}) = E_0 e^{ikz_0} \left[1 + i \frac{\omega}{c} (\epsilon(\omega) - 1) \frac{d}{2} \right] \quad (2.31).$$

Aus (2.29) und (2.30) folgt

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi \frac{Ne^2}{\omega^2 m} [\epsilon_0^* \cdot f(\mathbf{o}, \omega) \epsilon_0] \quad (2.32)$$

und wegen

$$\epsilon(\omega) = n^2(\omega) \quad (2.33)$$

resultiert für den Brechungsindex

$$n^2(\omega) = 1 + 4\pi \frac{Ne^2}{\omega^2 m} [\epsilon_0^* \cdot f(\mathbf{o}, \omega) \epsilon_0] \quad (2.34).$$

Das optische Theorem

Wegen

$$n^2(\omega) = \frac{k^2}{k_0^2} \quad (2.35)$$

gilt

$$k^2 = k_0^2 + \frac{4\pi Ne^2}{mc^2} [\epsilon_0^* \cdot f(\mathbf{o}, \omega) \epsilon_0] \quad (2.36).$$

Für eine komplexe Vorwärtsstreuamplitude $f(\mathbf{o}, \omega)$ ist auch der Wellenvektor in der dielektrischen Platte komplex. Die elektromagnetische Welle wird dann abgeschwächt gemäß

$$I = I_0 \exp(-\mu z) \quad (2.37)$$

mit dem linearen Absorptionskoeffizient $\mu = 2\text{Im}(k)$.

Für Röntgenstrahlen ($|n| \approx 1$) resultiert

$$\mu(\omega) = \frac{4\pi N e^2}{\omega m c} \cdot \text{Im}[\epsilon_{\circ}^* \cdot f(\omega, \omega) \epsilon_{\circ}] \quad (2.38).$$

Die Gleichung (2.38) stellt den Inhalt des "optischen Theorems" dar:

"Der lineare Absorptionskoeffizient eines aus identischen Streuern bestehenden Mediums ist proportional zum Imaginärteil der Vorwärtsstreuamplitude des einzelnen Streuers."

Die Anisotropie der anomalen Dispersion: das Tensor-Modell

Bezeichnungen: $\hat{D}(\omega)$ - Deformationstensor 2. Stufe,
I - Einheitstensor 2. Stufe

Experimente mit Synchrotronstrahlung /C3, T1/ in der Nähe der Absorptionskanten haben gezeigt, daß die resonante Streuung in kristallinen Proben eine Polarisationsabhängigkeit aufweisen kann, die nicht durch den Polarisationsfaktor (2.5) adäquat zu beschreiben ist. Theoretischen Überlegungen /D1/ zufolge ist dieses Streuverhalten auf die kristallspezifische lokale Anisotropie der Röntgen-Suszeptibilität zurückzuführen, und damit liegt die Anwendung eines Tensor-Modells für die anomale Dispersion nahe (s. Gl. (2.27)).

In der Darstellung von Kirfel et al. /K2/ ist

$$\Delta \hat{f}(\omega) = (f'(\omega) + if''(\omega)) \cdot \hat{D}(\omega) \quad (2.39)$$

der tensorielle Korrekturterm für die anomale Dispersion. Der komplexe frequenzabhängige Deformationstensor $\hat{D}(\omega)$, der auf die für das freie Atom gültigen f' und f'' wirkt, ist ein allgemeiner Tensor 2. Stufe, der mit der Punktsymmetrie des anomalen Streuers vereinbar ist. Dadurch kann die anomale Dispersion im Bereich einer Absorptionskante nicht nur eine elementspezifische, sondern auch eine struktur-spezifische Eigenschaft sein.

Nach (2.22) und (2.39) ist der Streufaktor

$$\hat{f}(\mathbf{q}, \omega) = f_{\mathbf{0}}(\mathbf{q}) \cdot \hat{\mathbf{I}} + (f'(\omega) + if''(\omega)) \cdot \hat{\mathbf{D}}(\omega) \quad (2.40)$$

ein Tensor, der in (2.34) auf den Polarisationsvektor wirkt, so daß der Brechungsindex

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m\omega^2} [\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{0}}^* \cdot (f_{\mathbf{0}}(\mathbf{0}) \cdot \hat{\mathbf{I}} + (f'(\omega) + if''(\omega)) \hat{\mathbf{D}}(\omega)) \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{0}}] \quad (2.41)$$

wird.

Entsprechend gilt für den linearen Absorptionskoeffizient

$$\mu(\omega) = \frac{4\pi N e^2}{m c \omega} \text{Im}[\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{0}}^* \cdot (f'(\omega) + if''(\omega)) \hat{\mathbf{D}}(\omega) \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{0}}] \quad (2.42)$$

und $\mu(\omega)$ wird durch Einführung des an die Kristallstruktur gebundenen $\hat{\mathbf{D}}(\omega)$ -Tensors anisotrop, d.h. polarisationsabhängig.

2.3.2. Beugung

Der Strukturfaktor

Bezeichnungen: F - Strukturfaktor, $N_z = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ - Anzahl der Elementarzellen, $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ - Gittervektoren, $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ - reziproke Gittervektoren, C - Proportionalitätsfaktor, $n_i = 1, 2, \dots, N_i$ - Index der Elementarzelle, N_A - Anzahl der Atome in der Elementarzelle, L - Gitterfunktion, G - Kristallgestaltfunktion, ρ_z - Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle, $\Omega(x) = 0$ für $x < 0$ und $\Omega(x) = 1$ für $x \geq 0$.

Erfolgt die Röntgenstreuung nicht in der Vorwärtsrichtung, d.h. $\mathbf{q} \neq 0$, dann hängt die Intensität der gebeugten Welle in Analogie zu (2.19) von der räumlichen Verteilung der Streuer ab:

$$I(\mathbf{q}) = A_T^2 |\boldsymbol{\epsilon}^* \cdot \mathcal{F}(\rho(\mathbf{R})) \boldsymbol{\epsilon}_0|^2 \quad (2.43).$$

Für kristalline Proben läßt sich $I(\mathbf{q})$ wegen der periodischen Wiederholung der Elementarzelle umschreiben:

$$I(\mathbf{q}) = C |\boldsymbol{\epsilon}^* \cdot \mathcal{F}[(\rho_z(\mathbf{R}) * L(\mathbf{R})) \cdot G(\mathbf{R})] \boldsymbol{\epsilon}_0|^2 \quad (2.44)$$

mit $L(\mathbf{R}) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \delta(\mathbf{R} - n_1 \cdot \mathbf{a} - n_2 \cdot \mathbf{b} - n_3 \cdot \mathbf{c})$ - Gitterfunktion

$G(\mathbf{R}) = \Omega(N_1 - \mathbf{R}\mathbf{a}) \cdot \Omega(N_2 - \mathbf{R}\mathbf{b}) \cdot \Omega(N_3 - \mathbf{R}\mathbf{c})$ - Kristallgestaltfunktion

$\rho_z(\mathbf{R}) = \sum_j^{N_A} \rho_j(\mathbf{R}) \cdot \delta(\mathbf{R} - \mathbf{r}_j)$ - Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle, dargestellt durch Superposition atomarer Ladungsverteilungen ρ_j .

Die Umformulierung von (2.44) führt zu

$$I(\mathbf{q}) = |\boldsymbol{\epsilon}^* \cdot \mathcal{F}\rho_z(\mathbf{R}) \cdot \mathcal{F}L(\mathbf{R}) \cdot \mathcal{F}G(\mathbf{R})| \boldsymbol{\epsilon}_0|^2 \quad (2.45)$$

Das Produkt der reziproken Gitterfunktion

$$\mathcal{L}(\mathbf{q}) = (\mathcal{F}L)(\mathbf{q}) = \sum_h \sum_k \sum_l \delta(\mathbf{q} - 2\pi h\mathbf{a}^* - 2\pi k\mathbf{b}^* - 2\pi l\mathbf{c}^*) \quad (2.46)$$

mit $(\mathcal{F}\rho_z)(\mathbf{q})$ gibt den Strukturfaktor

$$F(\mathbf{h}, \omega) = \sum_{j=1}^{N_A} f_j(\mathbf{h}, \omega) e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (2.47)$$

der nur an den Gitterpunkten $\mathbf{h} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ ungleich Null ist.

Die Faltung des Strukturfaktors mit der Kristallgestaltfunktion in (2.45) führt zur räumlichen Ausdehnung der Beugungsmaxima, deren Intensität ist

$$I(\mathbf{h}) = C \cdot |\mathcal{F}G * \epsilon^* \cdot F(\mathbf{h}, \omega) \epsilon_0|^2 \quad (2.48).$$

Das Friedel'sche Gesetz

Besitzt die Anordnung der Streuer ein Symmetriezentrum, dann folgt aus (2.47) und (2.48)

$$I(\mathbf{h}) = I(-\mathbf{h}) \quad (2.49)$$

(Friedel'sche Gesetz).

Die Abwesenheit des Symmetriezentrums kann zur Verletzung des Friedel'schen Gesetzes führen, wenn $f(\mathbf{q}, \omega)$ für wenigstens eine Atomsorte komplex ist.

Das konventionelle Modell: kugelsymmetrische Atome

Bezeichnungen: $\rho_j^d(\mathbf{r})$ - dynamische Elektronendichte des j-ten Atoms, $T(\mathbf{h})$ - Temperaturfaktor, β - anisotroper Debye-Waller Faktor, t - Temperatur

Das konventionelle Modell für das Streuverhalten der Atome im Kristallverband berücksichtigt die Auswirkung der kristallinen Umgebung nur durch Betrachtung der thermischen Schwingungen. Es wird

vorausgesetzt, daß die Verbindung zwischen Atomkern und Elektronenhülle starr ist. Die Verschmierung der Ladungsdichte um das j-te Atom durch seine thermischen Schwingungen wird durch die Faltung

$$\rho_j^d(\mathbf{r}) = \rho_j(\mathbf{r}) * \tilde{\mathcal{F}}(T_j) \quad (2.50)$$

beschrieben, wobei für harmonische Schwingungen

$$T_j(\mathbf{h}) = e^{-\mathbf{h}^T \cdot \hat{\mathbf{g}}_j(t) \mathbf{h}} \quad (2.51).$$

$\tilde{\mathcal{F}}(T_j)$ ist eine Gaußfunktion, die die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Ortsvektor des Schwerpunktes der Elektronendichte wiedergibt. Diese Faltung im Kristallraum entspricht durch Fouriertransformation einer Multiplikation im reziproken Raum

$$\tilde{\mathcal{F}}(\rho_j * T_j) = f_{0j} \cdot T_j \quad (2.52).$$

Dadurch resultiert für den Strukturfaktor (2.47)

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^{N_A} f_{0j}(\mathbf{h}) \cdot T_j(\mathbf{h}) e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (2.53).$$

Die anomale Dispersion kann in dieses Modell eingeführt werden, indem in (2.47) $f_{0j}(\mathbf{h})$ durch $\Delta f(\omega)$ (2.20) korrigiert wird:

$$F(\mathbf{h}, \omega) = \sum_{j=1}^{N_Z} [f_{0j}(\mathbf{h}) + f_j'(\omega) + i f_j''(\omega)] T_j(\mathbf{h}) e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (2.54).$$

Es können die Funktionen $B'(\mathbf{r})$ und $B''(\mathbf{r})$ definiert werden:

$$\mathcal{F}[(f_{0j} + f_j' + i f_j'') \cdot T_j] = (\rho_j + B_j' + i B_j'') * \tilde{\mathcal{F}} T_j \quad (2.55).$$

Die resultierende komplexe Funktion $(B' + i B'')_j$ ist dem Potentialfeld der resonanten Wechselwirkung proportional und stellt formal eine Dichteverteilung dar.

Anisotropie der atomaren Ladungsdichte: das Multipol-Modell

Die Annahme der Kugelsymmetrie der stationären atomaren Ladungsdichteverteilung $\rho^{at}(\mathbf{r})$ beruht auf der totalen Entartung des atomaren Energiezustandes. Es liegt daher nahe, durch Berücksichtigung der partiellen Aufhebung dieser Entartung bei der Bildung der chemischen Bindung eine Verbesserung des Modells für die Röntgenstreuung an Atomen im Kristallverband zu suchen.

Der grundlegende Ansatz besteht darin, daß die chemische Bindung sich ausschließlich auf die Valenzelektronen auswirkt und zu einer nicht-zentrosymmetrischen Elektronendichte um den Atomkern führen kann.

Die atomare Ladungsverteilung wird als Summe

$$\rho^{at}(\mathbf{r}) = \rho^{sph}(\mathbf{r}) + \Delta\rho(\mathbf{r}) \quad (2.56)$$

dargestellt. ρ^{sph} ist die kugelsymmetrische Elektronendichteverteilung des freien Atoms / Ions ("independent atom model" = IAM) und $\Delta\rho(\mathbf{r})$ ist eine Deformationsdichte, die durch Ladungsumverteilung beim Binden der Atome entstanden ist.

In Anlehnung an das Konzept der Molekularorbitale ist, z.B. im "Rigid-Pseudoatom"-Modell /S2/, die Deformationsdichte eines Atoms durch eine Linearkombination von Monopol- und höheren Multipolfunktionen beschrieben:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left[\sum_i C_{lmi} \rho(l,i;r) \right] Y_{lm}(\theta,\phi) \quad (2.57)$$

mit

- r, θ, ϕ - Polarkoordinaten für \mathbf{r} ,
- $Y_{lm}(\theta,\phi)$ - tessarale Kugelflächenfunktionen,
- $\rho(l,i;r)$ - radiale Verteilungsfunktionen,
- C_{lmi} - Besetzungsfaktoren.

Die radialen Funktionen $\rho(l,i;r)$ sind normierte Exponentialfunktionen

$$\rho(l,i;r) = N_{n,l} r^n \exp(-\alpha_l r) \quad (2.58)$$

wobei $n \geq l$

und
$$N_{n,l} = (1/4\pi) \alpha^{n+1+3} / (n+1+3)! \quad (2.59).$$

Zur Interpretation von (2.57) kann angeführt werden, daß

- Monopolfunktionen ($l=0$) den Ladungstransfer modellieren und somit den Ionisierungsgrad des gebundenen Atoms beschreiben können,
- Dipolfunktionen ($l=1$) die Polarisierung beschreiben sollen, die durch Umverteilung der Elektronendichte in Richtung auf einen Bindungspartner erfolgte, ohne die Neutralität des Atoms zu berühren,
- komplexere Aspekte der Ladungsumverteilung durch die Anwendung höherer Multipole (üblich bis $l=4$) wiedergegeben werden.

Die in (2.57) eingesetzten Kugelflächenfunktionen müssen der Punktsymmetrie der entsprechenden Atomlage genügen.

Das Streuvermögen des Pseudoatoms resultiert aus (2.56) durch Fouriertransformation

$$f^{\text{at}}(\mathbf{q}) = f_{\text{O}}^{\text{IAM}}(\mathbf{q}) + (\mathcal{F}\Delta\rho)(\mathbf{q}) \quad (2.60)$$

und ist explizit anisotrop.

Wegen der relativ großen räumlichen Ausdehnung von $\Delta\rho(\mathbf{r})$ im Kristallraum nimmt $(\mathcal{F}\Delta\rho)(\mathbf{q})$ schnell mit q ab, sodaß die Streuung an der bindungsinduzierten Ladungsumverteilung für $q > 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ vernachlässigbar wird.

Das "Rigid-Pseudoatom"-Modell setzt voraus, daß der Effekt der thermischen Schwingungen auf das atomare Streuvermögen durch Multiplikation des Atomfaktors $f^{\text{at}}(\mathbf{q})$ mit dem Temperaturfaktor $T(\mathbf{q})$ (2.51) vollständig beschrieben wird.

Berücksichtigung der Anisotropie der anomalen Dispersion

Bezeichnungen: $G_j = \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j)$, $T_j = \exp(-h^T \cdot \mathbf{B}_j \cdot \mathbf{h})$

Die Auswirkung der chemischen Umgebung auf die anomale Dispersion, die durch das Tensor-Modell (2.39) des Korrekturterms Δf beschrieben wird, führt zu weitreichenden Konsequenzen auf die Strukturamplitude.

Wird in die Gleichung (2.47) die tensorielle Darstellung (2.40) des Streufaktors eingeführt, dann resultiert ein Tensor des Strukturfaktors:

$$\hat{F}(h, E) = \sum_{j=1}^{N_A} [f_{0j}(h) \cdot \hat{I} + \{f_j'(E) + if_j''(E)\} \cdot \hat{D}_j(E)] \cdot T_j G_j \quad (2.61)$$

Dieser Tensor 2. Stufe kann aufgespalten werden in

$$\hat{F}(h, E) = \hat{F}_O(h, E) + \hat{F}_{OD}(h, E) \quad (2.62)$$

wobei $\hat{F}_O(h, E)$ die Diagonal-Glieder und $\hat{F}_{OD}(h, E)$ die Nicht-Diagonal-Glieder von $\hat{F}(h, E)$ beinhalten.

Die Intensität der abgebeugten Strahlung ist dann

$$I(h) = C \cdot |\epsilon^* \cdot (\hat{F}_O(h, E) + \hat{F}_{OD}(h, E)) \epsilon_O|^2 \quad (2.63)$$

und es folgt:

- i) Für $\hat{D}(E) \neq \hat{I}$ können Reflexintensitäten eine nicht im üblichen Polarisationsfaktor (2.5) enthaltene Polarisationsabhängigkeit aufweisen und insbesondere von einer Kristalldrehung um den Streuvektor h [" ψ -Scan"] abhängig sein /T2/.
- ii) Verletzungen von zonalen und seriellen Auslöschungen sind immer dann möglich, wenn $\hat{F}_{OD}(h, E) \neq \hat{O}$. Die Intensität eines solchen "verbotenen" Reflexes ist

$$I_V(h) = C \cdot |\epsilon^* \cdot \hat{F}_{OD}(h, E) \epsilon_O|^2 \quad (2.64)$$

und ihre Abhängigkeit von der Richtung des Polarisationsvektors im Kristallsystem kann ohne Störung durch $\hat{F}_O(h)$ untersucht werden, da der diagonale Tensor $\hat{F}_O(h)$ die Auslöschungsregeln strikt befolgt.

Die erwähnten Verletzungen der Auslöschungsgesetze bieten eine Möglichkeit, selektiv an Kantenatomen Beugungsintensitätsmessungen durchzuführen, d.h. eine partielle Struktur unmittelbar zu untersuchen.

Die Komplexität der Auswirkung der chemischen Umgebung auf den Strukturfaktor wird noch deutlicher, wenn die Anisotropie der atomaren Ladungsdichte, dargestellt durch

$$f_{\text{O}}^{\text{IAM}}(|\mathbf{q}|) + \delta f_{\text{O}}(\mathbf{q}) = \mathcal{F}(\rho^{\text{sph}}(\mathbf{r}) + \Delta\rho(\mathbf{r})) \quad (2.65)$$

zusätzlich in (2.61) berücksichtigt wird:

$$\hat{F}(\mathbf{h}, \omega) = \sum_{j=1}^{N_A} [(f_{\text{O}j}^{\text{IAM}}(\mathbf{h}) + \delta f_{\text{O}j}(\mathbf{h})) \hat{\mathbf{I}} + (f_j'(\omega) + i f_j''(\omega)) \cdot \hat{\mathbf{D}}_j(\omega)] \cdot \mathbf{T}_j \cdot \mathbf{G}_j \quad (2.66)$$

Gleichung (2.66) verdeutlicht, wie der Strukturfaktor durch Anisotropie sowohl der Ladungsdichteverteilung, als auch der anomalen Dispersion beeinflusst werden kann.

3. METHODEN ZUR BESTIMMUNG DER DISPERSIONSKORREKTURTERME f' UND f''

3.1. Theoretische Methoden

Der Korrekturterm der anomalen Dispersion Δf wurde theoretisch zuerst berechnet /H1/ durch Entwicklung des resonanten Terms aus der Kramers-Heisenberg-Waller'schen Dispersionsformel (2.24) in eine rasch konvergente Reihe nach Multipolen. In erster Näherung ("Dipol-Näherung") besitzt Δf keine q -Abhängigkeit, sodaß

$$f(q, \omega) = f_0(q) + \sum_{\nu} (f'_{\nu}(\omega) + i f''_{\nu}(\omega)) \quad (3.1)$$

wobei sich die Summation über alle besetzten Elektronenschalen erstreckt.

An den Absorptionskanten sind $f''_{\nu}(\omega)$ unstetig und $f'_{\nu}(\omega)$ divergent, weil in der Rechnung nur die ionisierten Zustände berücksichtigt worden sind.

Cromer und Liberman haben die Gleichung (2.25) zusammen mit dem optischen Theorem (2.38) benutzt, um aus theoretischen photoelektrischen Wirkungsquerschnitten f'' und f' zu berechnen /C1/. Nach diesem Verfahren wurden die in /X1/ tabellierten Werte gewonnen und das Computerprogramm FPRIME /C2/ entwickelt, die die meist-benutzten Quellen für die Korrekturterme f' und f'' sind (Abb. 7).

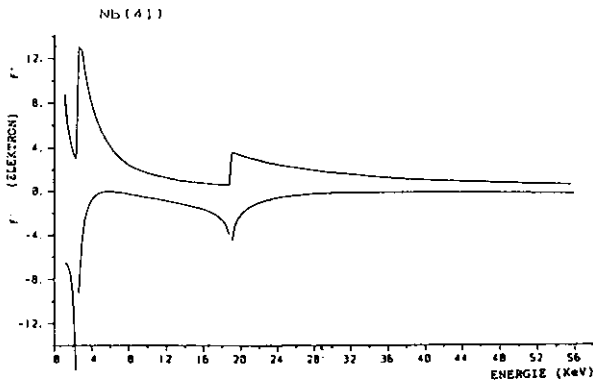


Abb. 7 Energieabhängigkeit von f' und f'' für Nb nach /C2/

Wegen der Unzulänglichkeit der dipolaren Näherung bei sehr hohen Energien erhalten Cromer und Liberman einen systematisch falschen Grenzwert $f'_{CL}(\infty)$, der sich auf die $f'_{CL}(\omega)$ -Werte auswirkt. Genauere aber außerordentlich aufwendige Berechnungen mit dem S-Matrix-Formalismus /K1/ lassen sich teilweise vermeiden /S1/, indem man den daraus resultierenden Grenzwert $f'_{SM}(\infty)$ zur Korrektur der Cromer-Liberman-Werte benutzt:

$$f'_{\text{korr.}}(\omega) = f'_{CL}(\omega) - f'_{CL}(\infty) + f'_{SM}(\infty) \quad (3.2).$$

Die Abweichung

$$\delta f' = f'_{\text{korr.}}(\omega) - f'_{CL}(\omega) \quad (3.3)$$

steigt mit der Anzahl der Elektronen im Atom und beträgt z.B. 0.019 für Argon und 0.977 für Radon. Eine Grenze der Anwendbarkeit der numerischen Methode von Cromer und Liberman existiert um die Absorptionskanten. Der bei der Berechnung von f'' vernachlässigte Beitrag der atomaren Übergänge mit Resonanzfrequenzen unterhalb der photoelektrischen Schwelle führt zur Unstetigkeit von f'' und zur logarithmischen Singularität von f' .

Die exakte Rechnung für Wasserstoff /G1/ und die numerischen Ergebnisse des S-Matrix-Formalismus für Al und Pb /P1/ weisen ein endliches Minimum des Realteils von f an den Absorptionskanten und keine Unstetigkeit von f'' auf. Diese Untersuchungen haben gezeigt, daß die q -Abhängigkeit der Korrekturterme f' und f'' geringer als die der partiellen Atomformamplitude

$$f_{\nu}(s) = \mathcal{F}\{\rho_{\nu}(r)\} \quad (3.4)$$

ist, wobei ν die entsprechende resonante Elektronenschale bezeichnet.

3.2. Experimentelle Methoden

3.2.1. Vorwärtsstreuexperimente

Bestimmung von $f'(\mathbf{0}, \omega)$ aus interferometrischen Messungen

Das Röntgeninterferometer (B1) erlaubt sehr genaue Messungen der Phasenverschiebung, die bei der Vorwärtsstreuung durch eine schwach absorbierende Probe erzeugt wird. Daraus kann der Realteil des gesamten Streufaktors

$$\operatorname{Re} f(\mathbf{0}, \omega) = Z + f'(\omega) \quad (3.5)$$

mit einer typischen Genauigkeit von 0,2% bestimmt werden. Die relative Standardabweichung des Korrekturterms f' ist dabei wesentlich höher, und nur in einigen Fällen konnte etwa 1% erreicht werden /H2/.

Bonse und Henning /B2/ haben interferometrische Messungen an Lithium-niobat-Einkristallen in der Nähe der Nb-K-Absorptionskante durchgeführt: eine starke Abhängigkeit des Korrekturterms f' vom Winkel zwischen der c-Achse des Kristalls und der Polarisationssebene der Synchrotronstrahlung wurde festgestellt.

Eine solche Polarisationsabhängigkeit der anomalen Dispersion ist durch das im § 2.3.1. eingeführte Tensor-Modell zu erklären.

Bestimmung von $f''(\mathbf{0}, \omega)$ aus Transmissionsmessungen

Die aus Transmissionsdaten gewonnenen linearen Absorptionskoeffizienten werden unter Anwendung der Gleichung (2.38) dazu benutzt, den Korrekturterm f'' zu berechnen /F1, F2, H3/.

Die Synchrotronstrahlung bietet wegen ihrer hohen Intensität über ein breites Energiespektrum eine hervorragende Möglichkeit, die Energieabhängigkeit der Absorptionskoeffizienten für die meisten Elemente ($Z > 21$) an der K- und L-Absorptionskanten zu bestimmen. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die Voraussetzung für die Gültigkeit des "optischen Theorems" (2.38) ist: Energie und Polarisationszustand der Photonen, die hinter der Probe gezählt werden, müssen dieselben wie die der einfallenden Photonen sein. Die übliche Meßmethode (bei der nur auf die Energieerhaltung geachtet wird) reicht

alleine nicht mehr, um bei Änderung des Polarisationsgrades während der Vorwärtsstreuung mit der Gleichung (2.38) auswertbare Transmissionsdaten zu gewinnen.

Daher ist es für die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten erforderlich, in besonderen Fällen sowohl energie- als auch polarisationsempfindliche Meßanordnungen bei Anwendung von Synchrotronstrahlung zu benutzen.

3.2.2. Beugungsexperimente

Die Methode der Parameterverfeinerung

Im Rahmen der konventionellen Strukturverfeinerung können auch die Korrekturterme für die anomale Dispersion f' und f'' als Variable behandelt werden. Allerdings kann wegen der Korrelationseffekte mit anderen Parametern (z.B. Skalenfaktor, Temperaturfaktoren) die Anpassung keine zuverlässigen Ergebnisse, insbesondere für f' liefern (siehe § 6.1).

Templeton et al /T2/ haben die anomale Dispersion von Cäsium in $\text{CsHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ um die L-Absorptionskanten untersucht. Es wurden nur f'_{Cs} , f''_{Cs} und der Skalenfaktor verfeinert, da die Standardparameter im Rahmen einer Voruntersuchung bestimmt worden waren. Die Ergebnisse zeigen eine den Absorptionsmessungen entsprechende Energieabhängigkeit der Korrekturterme für die anomale Dispersion. Eine eindeutige Aussage über die q-Abhängigkeit von f' und f'' durch Anpassung eines entsprechend modifizierten konventionellen Strukturmodells an die gemessenen Beugungsintensitäten konnte nicht erzielt werden.

Weitere Messungen im Bereich der L-Absorptionskanten an Natriumuranylacetat /T3/ und Kaliumtetrachloroplatinat /T4/ ergaben für f' und f'' zusätzlich zur Energieabhängigkeit eine signifikante Abhängigkeit von der Kristallorientierung bezüglich der Polarisationsrichtung der Synchrotronstrahlung. Diese Ergebnisse, die durch Absorptionsdaten unterstützt sind, können durch das klassische Beugungsmodell nicht erklärt werden, bei dem die Polarisationsabhängigkeit sich ausschließlich im Polarisationsfaktor (2.5) ausdrückt. Sie werden aber durch Anwendung des Tensor-Modells für die anomale Dispersionskorrektur gut beschrieben.

Die Methode der Bijvoet-Differenzen

Bezeichnungen: $\Delta(h)$ - absolute Bijvoet-Differenz,
 $X(h)$ - relative Bijvoet-Differenz

Für azentrische Strukturen bietet die Verletzung des Friedel'schen Gesetzes bei Auftreten anomaler Dispersion im Prinzip die Möglichkeit, den Imaginärteil des Korrekturterms für die anomale Dispersion zu bestimmen.

Die absolute Bijvoet-Differenz

$$\Delta(h) = |F(h)|^2 - |F(-h)|^2 \quad (3.6)$$

berechnet für eine nicht-zentrosymmetrische Kristallstruktur, beträgt

$$\Delta(h) = 4 \sum_{k,j}^{N_A} f_j'' \cdot T_j(h) \cdot (f_{ok}' + f_k') T_k(h) \cdot \sin(\phi_k - \phi_j) \quad (3.7)$$

wobei $\phi_k = 2\pi h \cdot r_k$, $\phi_j = 2\pi h \cdot r_j$.

Unter der Voraussetzung, daß die Struktur bei einer Wellenlänge, bei der $\Delta f = 0$, vollständig bestimmt worden ist, und die Realteile aller atomaren Streufaktoren bekannt sind, kann durch die Messung von $\Delta(h)$ für mehrere h ein lineares Gleichungssystem gebildet werden, das die Bestimmung von f_j'' erlaubt. Allerdings ist bei systematischen Fehlern in der Datenreduktion (z.B. bei Absorptions- und TDS-Korrekturen) und in der Strukturverfeinerung (z.B. bei Skalenfaktor und Extinktionskorrektur) der resultierende f'' -Wert systematisch verfälscht.

Eine bessere Alternative ist die Anwendung relativer Bijvoet-Differenzen

$$X(h) = \frac{|F(h)|^2 - |F(-h)|^2}{\frac{1}{2} (|F(h)|^2 + |F(-h)|^2)} \quad (3.8)$$

da durch Herauskürzung der Korrekturfaktoren

$$X_{\text{obs}}(h) = \frac{I_{\text{obs}}(h) - I_{\text{obs}}(-h)}{\frac{1}{2} (I_{\text{obs}}(h) + I_{\text{obs}}(-h))} \quad (3.9)$$

eine gute Näherung für $X(h)$ ist.

Die Bildung eines Systems quadratischer Gleichungen aus (3.8) und (3.9) durch die Messung relativer Bijvoet-Differenzen für mehrere Reflexe h erlaubt es, bei bekannter Struktur die Korrekturterme f_j'' zu bestimmen.

Die Auswirkung der Extinktion auf $X(h)$ ist allerdings nicht eindeutig geklärt. Der Aussage von Cole und Stemple /C4/, daß bei einer symmetrischen Bragg-Reflexion

$$\frac{I(h)}{I(-h)} = \frac{|F(h)|^2}{|F(-h)|^2} \quad (3.10)$$

sowohl für einen Mosaikkristall als auch für einen Idealkristall gilt, steht die Untersuchung von Stevenson und Barnea /S3/ an Zinkselenid gegenüber. Die an ZnSe beobachteten relativen Bijvoet-Differenzen konnten erst durch Einbeziehung des Bormann-Effekts in der Zachariasen'schen Extinktionstheorie von

$$X_{\text{korrr}}(h) = \frac{|F(h)|^2 \cdot y(h) - |F(-h)|^2 \cdot y(-h)}{|F(h)|^2 \cdot y(h) + |F(-h)|^2 \cdot y(-h)} \quad (3.11)$$

zufriedenstellend wiedergegeben werden.

In Anbetracht dieses Problems kann die Bestimmung von f'' aus (3.8) nur dann ausreichend genau erfolgen, wenn die Extinktionskorrekturen für die gemessenen Friedel-Intensitäten praktisch gleich sind und sich somit aus (3.11) eliminieren lassen.

In der Arbeit von Schäfer und Fischer /S4/ wurde anhand relativer Bijvoet-Differenzen die Streuwinkelabhängigkeit des Imaginärteils des Atomformfaktors von Barium untersucht. Dabei wurde mit Mo-K α eine parabolische Korrelation

$$f''(s) = f''(0) + f_2'' s^2 \quad (3.12)$$

mit $f_2'' = -0.59(11)$, $s = \sin\theta/\lambda$ gefunden. Sie entspricht in erster Näherung der Fouriertransformierten einer Gauß-Funktion geringer Halbwertsbreite, die eine imaginäre "anomale" Streudichte beschreibt.

4. PROBENKRISTALLE

4.1. Physikalische Eigenschaften von LiNbO_3

Die Ferroelektrizität von Lithiumniobat unter normalen Bedingungen wurde von Matthias und Remeiker /M1/ entdeckt.

Die Pyroelektrizität, die in LiNbO_3 nachgewiesen worden ist, erfordert, daß im Material eine gegenüber allen Operationen der Symmetriegruppe des Kristalls invariante Richtung existiert /P2/. Dadurch ist ein Inversionszentrum in der Raumtemperaturphase des Lithiumniobats ausgeschlossen.

Die einzigartige Richtung, die der pyroelektrische Kristall aufweist, ist auch polar, und ein permanentes elektrisches Dipolmoment ist an ihr entlang orientiert. Ein Phasenübergang 2. Ordnung findet bei 1471(2) K für LiNbO_3 (stöchiometrisch) und bei 1402(2) K für $\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_{2.973}$ (kongruent) statt /O1/.

Die Domänenstruktur wurde beobachtet /W1/. Durch Anlegen eines Polstroms bei Temperaturen (1100 K ... 1400 K) können eindomänige Kristalle erzeugt werden.

Einen Überblick über die etwa 3000 Veröffentlichungen bezüglich der dielektrischen, piezoelektrischen, elastischen und optoelektrischen Eigenschaften und der damit verknüpften Anwendungsmöglichkeiten von LiNbO_3 enthält die Arbeit von Rüber /R1/.

4.2. Kristallstruktur von LiNbO_3

Lithiumniobat gehört zu den rhomboedrischen, verzerrten Perowskitttyp-Verbindungen: ABO_3 mit A, B Metallionen.

Der Perowskittyp kann durch eine hexagonale Zelle mit 6 Formeleinheiten repräsentiert werden (Abb. 8).

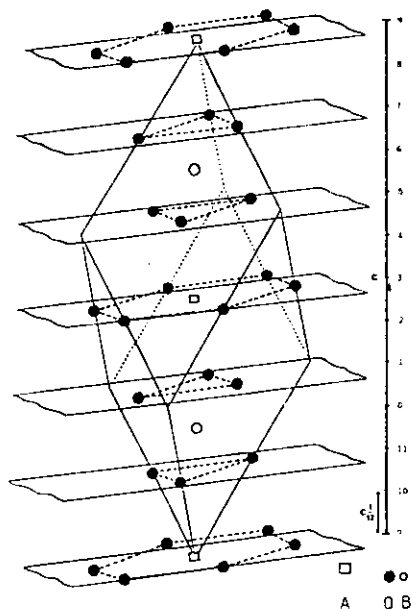
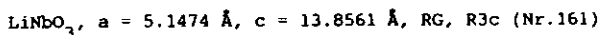


Abb. 8 Perowskit-Struktur (nach /C6/)

Die Kristallstruktur der ferroelektrischen Raumtemperatur-Phase von Lithiumniobat wurde bereits mehrfach untersucht und ist gut bekannt /A1, A2/:

- stöchiometrisch

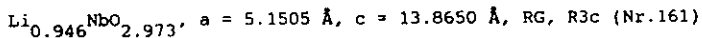


Nb 6a (3) in 0, 0, 0

Li 6a (3) in 0, 0, z $z = 0.2787$

O 18b (1) in x, y, z $x = 0.0476$, $y = 0.3433$, $z = 0.0634$

- kongruent



Nb 6a (3) in 0, 0, 0

Li 6a (3) in 0, 0, z $z = 0.2791$

O 18b (1) in x, y, z $x = 0.0479$, $y = 0.3430$, $z = 0.0639$

Auslöschungsgesetze:

allgemein: $hkil : -h + k + l = 3n$ (R-Gitter)
 $hh2\bar{h}l : (l = 3n)$
 $h\bar{h}.l : (h + l = 3n) : l = 2n$ (c-GSE)

speziell (6a): $hkil : l = 2n.$

Im Vergleich zur zentrosymmetrischen Hochtemperatur-Phase ($R\bar{3}c$) sind die Kationen längs der c-Achse in dieselbe Richtung, jedoch unterschiedlich weit verschoben. Das Nb-Atom ist dabei um 0.25 \AA vom Schwerpunkt eines verzerrten Sauerstoff-Oktaeders, das Li-Atom um 0.45 \AA vom Zentrum eines Sauerstoff-Dreiecks ausgerückt (s. Abb. 9). Die dadurch entstehenden permanenten Dipole erklären die Ferroelektrizität von Lithiumniobat.

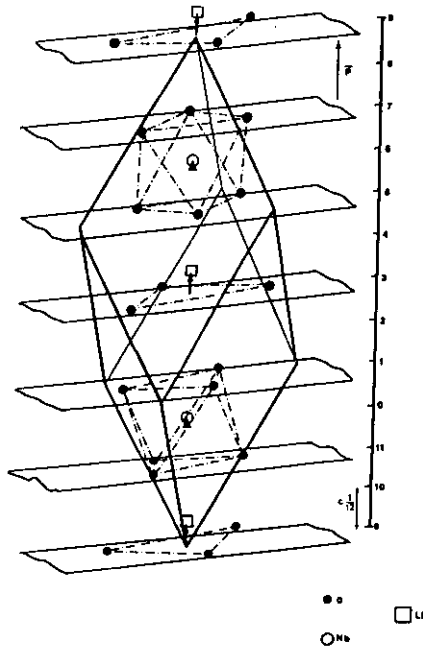


Abb. 9 Struktur von Lithiumniobat (nach /C6/)

4.3. Das Nb-Atom im oktoedrischen Ligandfeld

Die Konfiguration der Außenelektronen des neutralen Niob-Atoms ist $4d^4 5s$.

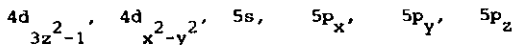
Wegen der starken energetischen Konkurrenz der 5s- und der 4d-Unterschale kann das 5s-Elektron sehr leicht in die 4d-Schale gezogen werden /K3/.

In einer ersten Näherung betrachten wir das Niob-Atom im Zentrum eines Sauerstoff-Oktaeders. Für die Valenzelektronen stehen die Atomfunktionen $5s_{Nb}$, $5p_{Nb}$ und $4d_{Nb}$ zur Verfügung. Die Liganden haben nur s- und p-Orbitale in ihren äußeren Schale.

Ein $5s_{Nb}$ -Orbital kann sowohl σ -bindende als auch σ -antibindende Molekülfunktionen mit den s- und p_z -Orbitalen des Sauerstoffs bilden. Eine optimale Überlappung erhält man zwischen der (sp)-Hybridfunktion des Liganden und dem $5s_{Nb}$ -Orbital.

Weitere Molekülfunktionen mit σ -Symmetrie zur Verbindungslinie der Atome resultieren aus den p_z -Orbitalen (bzw. Hybridfunktionen) der Liganden und einerseits den p_{Nb} -Orbitalen, andererseits den $3d_{Nb}$ -Orbitalen der Symmetriegruppe e_g .

Diese Molekülfunktionen entsprechen den Paulingschen ($d^2 sp^3$)-Hybridfunktionen /K3/. Mit einem zusätzlichen Elektron, das vom Lithium geliefert werden kann, würden die Orbitale



durch Elektronenpaare besetzt.

Die d_{xy} -, d_{yz} - und d_{zx} -Orbitale des Niobs können mit p_x - und p_y -Ligand-orbitalen π -Bindungssysteme bilden (Abb.10). Eine 5p-Funktion am Nb kann ebenfalls solche Bindungen betätigen, sie würden jedoch wegen der schlechten Überlappung schwach sein.

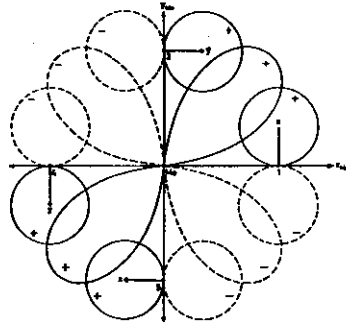


Abb. 10 n-Bindungssysteme aus einem d_{xy} -Orbital am Me-Atom und p-Orbitalen an den Liganden (nach /K3/)

In Lithiumniobat ist der Sauerstoff-Oktaeder, verglichen mit dem der idealen Perowskitstruktur, um die c-Achse um $23^{\circ}30'$ gedreht und leicht verzerrt. Die 3-zählige Symmetrie bleibt dabei unberührt. Das Niobatom rückt an drei Sauerstoffatome näher und begünstigt damit eine s-p-Hybridisierung der entsprechenden Ligandorbitale (Abb.11).

Diese Anisotropie bedeutet wiederum eine Erniedrigung des Energieunterschiedes zwischen den σ -bindenden und den σ -antibindenden Molekülfunktionen.

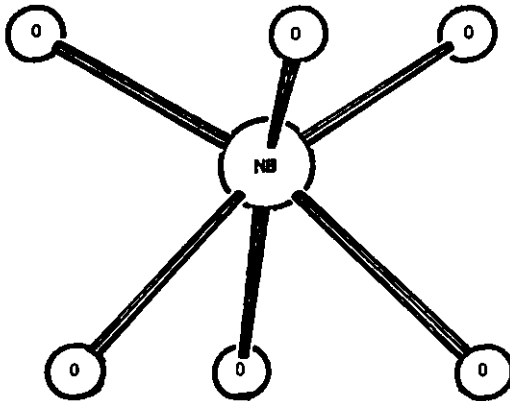


Abb. 11 Chemische Umgebung von Nb in Lithiumniobat

4.4. Probenpräparation

Bezeichnungen:

- BA1 - LiNbO_3 -Kristall, kugelförmig, $R = 92,68(3) \mu\text{m}$
- BS1 - LiNbO_3 -Kristall, kugelförmig, $R = 76,46(3) \mu\text{m}$
- BA2 - LiNbO_3 -Kristall, $0,043 \times 0,075 \times 0,031 \text{ mm}$ Plättchen
- BF1 - LiNbO_3 -Kristall, $0,81 \text{ mm}$ dicke Platte, unregelmäßige Form, Querschnitt größer als $2 \times 2 \text{ mm}$
- BF2 - LiNbO_3 -Kristall, 1 mm dicke Platte, unregelmäßige Form, senkrecht zur c-Achse geschnitten
- TA1 - LiNbO_3 -Kristall, $7 \times 6 \times 0,08 \text{ mm}$ Plättchen, parallel $[10,17]$ geschnitten
- TA2 - LiNbO_3 -Kristall, $6 \times 5 \times 0,09 \text{ mm}$ Plättchen, senkrecht zur c-Achse geschnitten
- TF1 - LiNbO_3 -Kristalle, $10 \times 4 \times 0,075 \text{ mm}$ Plättchen, parallel $[10,1]$ geschnitten
- TF2 - LiNbO_3 -Kristalle, $10 \times 7,8 \times 0,06 \text{ mm}$ bzw. parallel $[10,1]$ geschnitten
- TF4 - $10 \times 8 \times 0,055 \text{ mm}$ Plättchen parallel $[10,1]$ geschnitten

Aus Lithiumniobat-Einkristallen verschiedener Herkunft wurden Proben mit der Bezeichnung B_n für Beugungsintensitätsmessungen und Proben mit der Bezeichnung T_n für Transmissionsmessungen vorbereitet. Die Herstellerangaben, wonach die Kristalle einkristallin sind, wurden bei der Untersuchung der plattenförmig präparierten Proben unter dem Polarisationsmikroskop nicht widerlegt.

Aus dem von Dr. J. Albers und Mitarbeitern (Universität des Saarlandes) gezüchteten Kristall (A) wurden etwa 1 mm dicke Plättchen parallel und senkrecht zur c-Achse geschnitten. Die aus einem der Plättchen gewonnenen Würfel sind in einer Preßluftmühle annähernd kugelförmig geschliffen. Die Härteanisotropie des LiNbO_3 führte dazu, daß nur ein paar Kristalle geringe Abweichungen von der Kugelform hatten. Unter dem Polarisationsmikroskop wurden Kristallkugeln mit Durchmessern zwischen 150 und $200 \mu\text{m}$ ausgewählt. Dabei konnte festgestellt werden, daß eine feine Pulverschicht an der Probenoberfläche elektrostatisch haftete. Um diese zu entfernen, wurden die Proben

3 Minuten in konzentrierter Phosphorsäure gekocht und anschließend in destilliertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt. Die Probe BA1 wurde auf diese Weise gewonnen.

Die anderen Kristallplatten sind mit SiC und Diamantpulver (bis zu 0,25 μm Korngröße) planparallel geschliffen worden. Es wurde optische Güte erreicht, aber beim Ätzen in Fluß- und Salpetersäure (Verhältnis 2:1, bei 130°C) traten Kratzer auf. Die Proben BA2, TA1 und TA2 wurden mit diesem Verfahren präpariert.

Die Probe BS1 wurde aus einem Kristall für Oberflächenwellenfilter (SIEMENS) durch Schleifen, ohne anschließendes Ätzen, gewonnen.

Von Dr. A. Feisst (Fraunhofer-Institut für physikalische Meßtechnik, Freiburg) stammen die Proben BF1 und BF2, die nicht weiter behandelt wurden. Die Probe BF2 ist anhand Laueaufnahmen mit der a^* -Achse vertikal auf einem Goniometerkopf justiert worden.

Aus einem weiteren Kristall lieferte das Fraunhofer-Institut Kristallplättchen mit einer Dicke von 0,66 mm. Sie wurden mit Kristallzement auf 100 μm dicke Deckgläser geklebt, mit SiC geläppt und mit Syton auf optische Güte poliert. Die nach diesem Verfahren im Kristalllabor von HASYLAB präparierten Proben tragen die Bezeichnung TFn.

5. KANTENFERNE UNTERSUCHUNGEN MIT KONVENTIONELLER EINKRISTALL-DIFFRAKTOMETRIE

5.1. Messungen mit AgK_{α} -Strahlung und Datenbehandlung

Bezeichnungen:

BA1D1, BA1D2 - an der Probe BA1 gewonnene Datensätze

BS1D - an der Probe BS1 gewonnener Datensatz

Die Literaturergebnisse über die Struktur von Lithiumniobat /A1, A2/ wurden durch Messungen mit MoK_{α} -Strahlung erzielt. Die entsprechende anomale Dispersion ($f'_{Nb} = - 2,965$, $f'' = 0,560 /X1/$) macht zwar eine Absorptionskorrektur erforderlich, läßt aber signifikante Bijvoet-Differenzen in großer Anzahl nicht zu. Mit dem Ziel, sowohl den probenspezifischen Extinktionsparameter und die Temperaturfaktoren als auch die tatsächlich meßbaren Bijvoet-Differenzen zu bestimmen, wurden drei Datensätze mit AgK_{α} -Strahlung ($f' = 0,956$, $f'' = 2,86 /X1/$) gewonnen.

Die Datenkollektion, die an den Proben BA1 und BS1 auf einem CAD-4 Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius erfolgte, und die anschließende Datenreduktion wurden von Dr. G. Adwidjaja vom Mineralogisch-Petrografischen Institut der Universität Hamburg durchgeführt. Die Beugungsintensitäten wurden im θ - 2θ -Stepscan mit "non-equal"-Test registriert. Die Strahlung wurde mit einem Graphit (002)-Kristall monochromatisiert ($2\theta = 12,9^{\circ}$).

Es wurden 1272 (BSD1), 2031 (BA1D1) und 720 (BA1D2) Reflexe, darunter 2 Standardreflexe, bis zu $s = 0,89 \text{ \AA}^{-1}$ (BS1) bzw. $s = 1,02 \text{ \AA}^{-1}$ (BA1) gemessen.

Die Datensätze BA1D1, BA1D2 und BS1D wurden nach Absorptions- und LP-Korrekturen auf symmetrisch unabhängige Reflexe gemittelt. Die μ_R -Werte waren 1,62 für die BS1-Probe und 1,37 für die BA1-Probe.

Es resultieren

	BS1D	BA1D1	BA1D2	
	910	1315	116	unabhängige Reflexe
davon	315	689	∅	"unbeobachtete" Reflexe ($I < 3\sigma$)
$R_{int}(F)$	0,013	0,013	0,024	

Die Datensätze BS1D und BA1D1 enthalten signifikante Intensitäten der hñ.l-Reflexe, die das c-Gleitspiegelebenen-Auslöschungsgesetz verletzen. Die beobachteten hñ.l-Reflexe mit $I > 3 \sigma$ sind in Tab. 1 aufgeführt.

Der Datensatz BA1D2 beinhaltet ausschließlich Reflexe der Typ hkl ($l = 2n$) mit allen symmetrisch äquivalenten Reflexen, sodaß 58 gemittelte Bijvoet-Paare gebildet werden können.

5.2. Datenauswertung

Konventionelle Strukturverfeinerungen für BS1D und BA1D1 wurden sowohl mit als auch ohne "verbotene" hñ.l-Reflexe (BS1DE, BA1D1E) durchgeführt. Mit Hilfe des LSQ-Verfeinerungsprogramm BLFSL /E1/ und mit Literaturdaten als Startwerten konvergieren die Atomkoordinaten und die isotropen Temperaturparameter schnell. Erwartungsgemäß waren bei etwa 20 niedrig indizierten und sehr starken Reflexen die beobachteten F_o^2 wesentlich geringer als die berechneten F_c^2 . Diese auf Extinktion zurückzuführende Diskrepanz konnte durch Anpassung eines auf dem Becker-Coppens-Formalismus /B3/ basierenden Korrekturterms verringert werden.

Die Einbeziehung der anisotropen Temperaturfaktoren führte zum endgültigen konventionellen Modell mit $R(|F|) = 0,018$ für BS1DE bzw. $R(|F|) = 0,023$ für BA1D1E (s. Tabellen 2 und 3).

Eine zusätzliche Verfeinerung bei erniedrigter Symmetrie (R3) ergab keinen Hinweis auf ein Fehlen der c-Gleitspiegelebene.

Eine Multipolverfeinerung (VALRAY /S2/) für BA1D1E führte zu einer eindeutigen Modellverbesserung: Ladungstransfer und Ladungsdichteverteilung entsprechen der Bildung π -bindender Molekülfunktionen aus d_{xy}^- , d_{yz}^- , d_{zx}^- -Orbitalen von Niob und p_x^- , p_y^- -Orbitalen von Sauerstoff (Abb. 12 - 14).

h	k	l	BA1D1		BS1D	
			$ F_o $	σ	$ F_o $	σ
0	0	3	3,62	0,97	5,75	0,51
0	0	-3	3,90	0,90	5,63	0,52
0	-1	1	10,45	0,35	6,34	0,49
-1	0	-1	10,33	0,35	6,45	0,48
0	-1	-5	4,00	1,07	5,06	0,69
-1	0	5	4,36	0,99	4,36	0,80
-2	0	1	4,33	1,03	6,33	0,58
0	-2	-1	8,69	0,52	6,06	0,62
1	0	7			15,61	2,57
0	1	-7			14,17	2,45
0	2	-5			11,01	3,30
2	0	5			14,14	2,57
0	0	9			15,79	2,61
0	0	-9			12,13	3,39
3	0	-3			22,42	2,13
3	0	3			14,81	3,10
0	3	3			20,53	2,26
-4	0	-1	15,21	4,21	12,63	4,36
-3	0	-9	15,97	4,13		
-3	0	9	15,33	4,36		
0	1	-13			17,97	3,25
-4	0	7	16,23	4,71		
0	-5	-1	15,84	5,17		
0	-4	-11	15,90	5,23	15,24	4,82
0	4	11			17,46	4,16

$F(000) = 408 e$

Tabelle 1: "Verbotene" $h\bar{h}l$ -Reflexe mit $I > 3\sigma$,
 $|F_o|$ auf absoluter Skalierung

	BS1D	BS1DE	BA1D1	BA1D1E Konv. Multipol	Abrahams u.Marsh/A2/
N.-Refl.	526	422	773	635	746
N.-Param.	16	16	16	16	30
R(F)	0,027	0,018	0,034	0,023	0,013
R _w (F)	0,053	0,027	0,038	0,027	0,011
GOF	3,30	0,69	1,61	0,96	0,97

BS1D, BA1D1 : Proben BS1 und BA1 mit hf.1-Reflexen

BS1DE, BA1D1E: Proben BS1 und BA1 ohne hf.1-Reflexe (l=2n+1)

Tabelle 2: Überblick der Verfeinerungen

	BSIDE	BA1D1E Konv. Multipol	Abrahams /A2/
Nb	U ₁₁	592 (10)	585 (8) 598 (2) 361 (5)
	U ₃₃	522 (11)	497 (8) 318 (10) 323 (4)
Li	z	2796 (7)	2797 (7) 2810 (5) 2787 (6)
	U ₁₁	539 (178)	336 (140) 427 (115) 1132 (172)
	U ₃₃	991 (285)	1372 (305) 1553 (278) 1755 (230)
O	x	487 (3)	481 (3) 468 (1) 476 (1)
	y	3442 (4)	3433 (4) 3412 (2) 3433 (1)
	z	640 (2)	637 (2) 634 (1) 634 (8)
	U ₁₁	824 (57)	800 (51) 810 (29) 674 (17)
	U ₂₂	656 (52)	702 (47) 652 (25) 540 (14)
	U ₃₃	891 (34)	797 (33) 644 (20) 673 (10)
	U ₁₂	377 (57)	401 (47) 397 (27) 297 (16)
	U ₁₃	- 74 (51)	- 102 (43) - 121 (23) - 102 (16)
	U ₂₃	- 144 (38)	- 202 (38) - 206 (22) - 203 (11)

Tabelle 3: Strukturparameter U_{i,j}(10⁵Å²), x, y, z(10⁴)

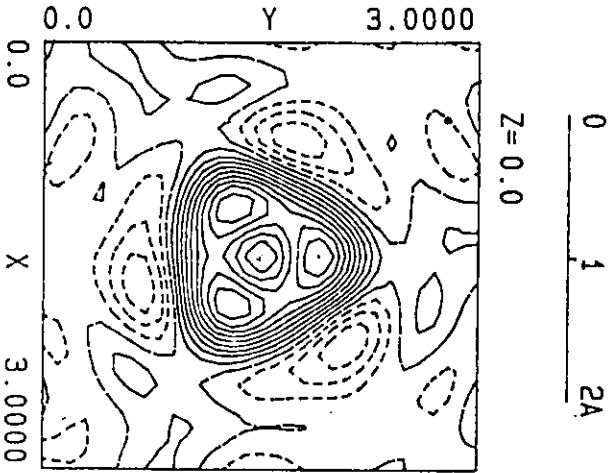


Abb. 12 Statische Elektronendichte in der Ebene senkrecht zur c-Achse
0,37 Å über Nb, ($z > 0$)

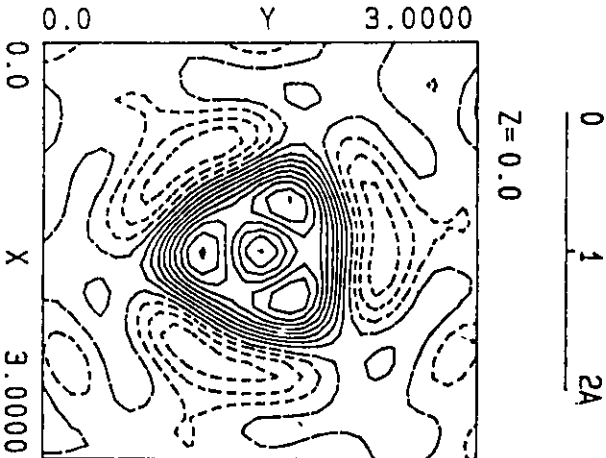


Abb. 13 Statische Elektronendichte in der Ebene senkrecht zur c-Achse
0,37 Å unter Nb, ($z < 0$)

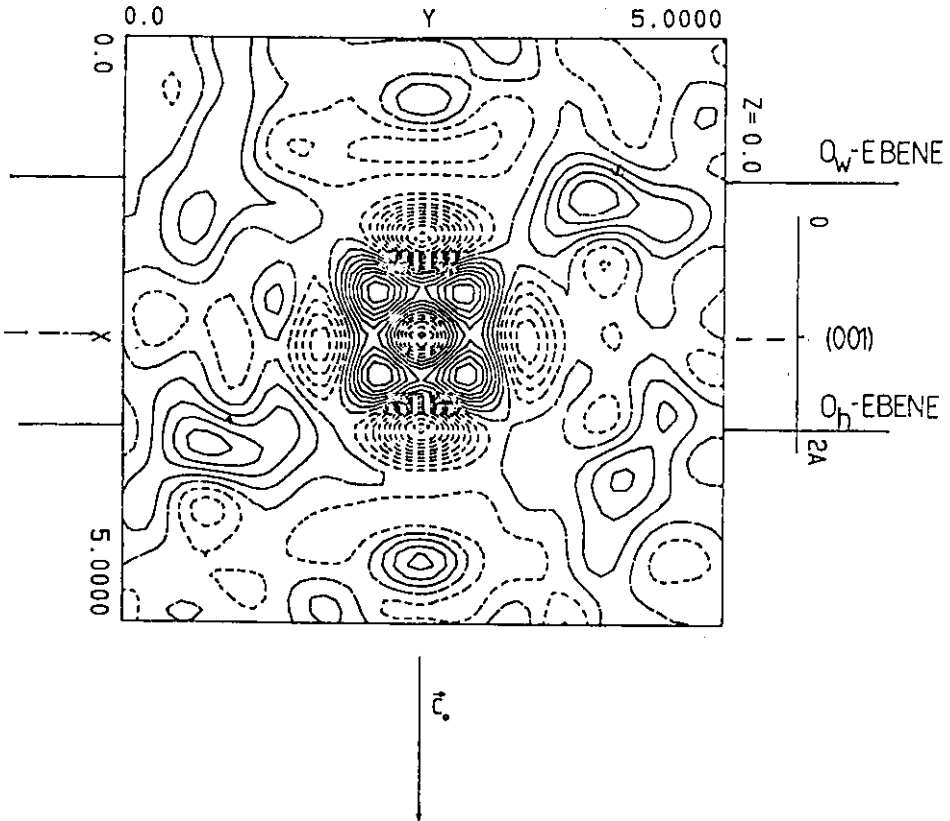


Abb. 14 Statische Elektronendichte in der Ebene parallel zur c -Achse

5.3. Messungen mit MoK_α-Strahlung: die h_kl-Reflexe

Zur Bestätigung der Verletzung des c-Gleitspiegelebenen-Auslöschungsgesetzes wurden auf einem PW 1100 - Diffraktometer der Fa. PHILIPS zwei andere Kristalle BA2 und BF1 vermessen.

Die Monochromatisierung der Strahlung ($\lambda = 0,7114 \text{ \AA}$) erfolgte durch Bragg-Reflexion an einem Graphit(002)-Kristall, und es wurde die ω -Scanmethode benutzt.

An der BA2 Probe konnten symmetrisch äquivalente "verbotene"-Reflexe mit signifikanter integraler Intensität beobachtet (Tabelle 4).

	h	k	l	I	σI
"verbotene"	1	0	1	148,91	1,22
	$\bar{1}$	0	$\bar{1}$	169,16	1,30
	0	$\bar{1}$	1	193,81	1,39
	0	1	$\bar{1}$	150,32	1,23
	$\bar{1}$	1	1	118,15	1,09
	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	111,32	1,06
	3	0	3	29,16	0,54
	$\bar{3}$	0	$\bar{3}$	29,85	0,55
	0	$\bar{3}$	3	25,62	0,51
	0	3	$\bar{3}$	25,95	0,51
	$\bar{3}$	3	3	24,41	0,50
	3	$\bar{3}$	$\bar{3}$	27,04	0,52
	5	0	5	13,27	0,37
	$\bar{5}$	0	$\bar{5}$	13,88	0,38
	0	5	5	11,56	0,34
	0	5	5	11,94	0,35
5	5	5	11,30	0,34	
5	5	5	12,14	0,35	
erlaubt	2	0	2	5756,75	75,90

Tabelle 4: Normierte Intensitäten "verbotener" Reflexe gemessen an der Probe BA2

An der BA2 Probe wurden die Intensitäten einiger $h\bar{h}.1$ -Reflexe bei verschiedenen ψ -Winkeln (Drehung um den Streuvektor) untersucht (Abb. 15).

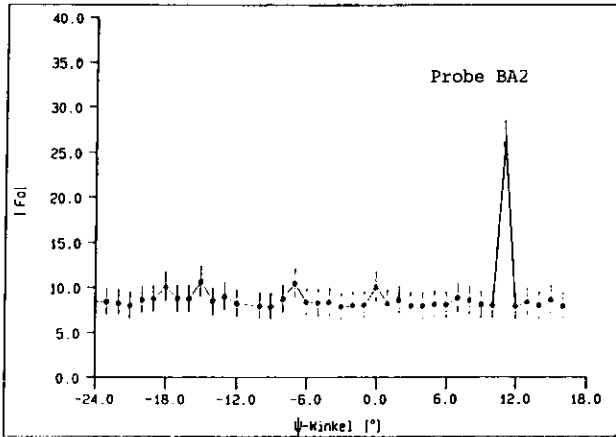


Abb. 15 $|F_{\text{obs}}|$ des $(1\bar{1}.1)$ -Reflexes als Funktion des ψ -Drehwinkels um den Streuvektor

Die Übereinstimmung äquivalenter Reflexe, die Form der Reflexprofile (Abb. 16) und die Existenz von ψ -unabhängigen Intensitätsbeiträgen schließen somit Umweganregung als Ursache für die beobachteten $h\bar{h}.1$ -Reflexe aus.

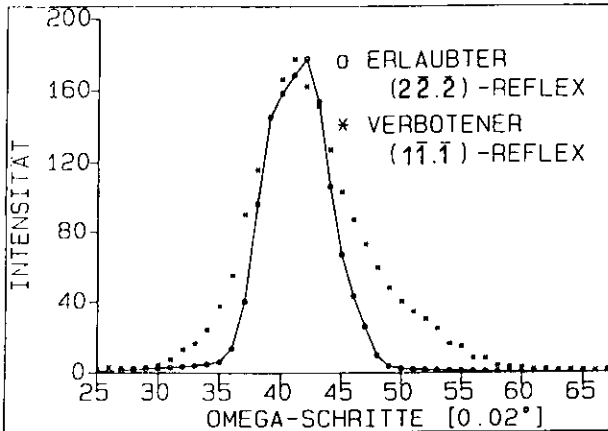


Abb. 16 Normalisierte Reflexprofile gemessen an der Probe BA1

5.4. Diskussion

5.4.1. Verallgemeinerung des Tensor-Modells: "verbotene" Reflexe

Das experimentelle Fazit der konventionellen diffraktometrischen Untersuchungen ist, daß an drei LiNbO_3 -Kristallen verschiedener Herkunft signifikante Intensitäten von strukturell "verbotenen" Reflexen beobachtet wurden.

Als Ursachen für die Beobachtung von $h\bar{h}.l$ -Reflexen können ausgeschlossen werden:

- a) Kationen-Fehlordnung /A2/
- b) Bindungsinduzierte Ladungsumverteilung
Abweichungen vom konventionellen Strukturmodell, soweit sie im Rahmen des Multipol-Modells zu beschreiben sind, können keine Beiträge zu den "verbotenen" Reflexen liefern.
- c) Anharmonische Schwingungen
Eine Verfeinerung mit anharmonischen Schwingungsparametern 3. Ordnung ergab keine signifikanten Ergebnisse.
Die resultierenden $F_c(h\bar{h}.l) = 0$ für $l = 2n+1$.
- d) Umweganregung, s.o.

Dagegen kann nicht ausgeschlossen werden:

die tensorielle Natur des komplexen Nb-Atomformfaktors /T1, D1, P3/.

Bei Darstellung des Nb-Streufaktors durch einen Tensor zweiter Stufe, der mit der Nb-Punktsymmetrie 3, vereinbar ist, folgt für den Nb-Beitrag zum Strukturfaktor:

$$F_{\text{Nb}}(h) = 3(\bar{f}_{\text{Nb}} + R\bar{f}_{\text{Nb}}R^T \exp(i\pi l)) \exp(-h^T B h) \quad (5.1)$$

mit

$$\hat{f}_{Nb} = f_{Nb}^O \hat{I} + (f'_{Nb} + if''_{Nb}) \hat{D}, \quad (5.2)$$

$$R = R^T = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{m-Symmetrieoperation}$$

$$\hat{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{Einheitstensor}$$

$$\hat{D} = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & 0 \\ D_{11} & -D_{12} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33} \end{pmatrix} \quad \text{Deformationstensor.}$$

Für $\hat{f}_{Nb}(h) \neq 0$ gilt wegen R

$$\hat{f}_{Nb} = R \hat{f}_{Nb} R^T \exp(-i\pi l) \quad (5.3).$$

Eine Zerlegung von \hat{f}_{Nb} in einen skalaren, einen symmetrischen und einen axialen Anteil:

$$\hat{f}_{Nb} = \hat{f}_{Nb}^O + \hat{f}_{Nb}^S + \hat{f}_{Nb}^A \quad (5.4)$$

ergibt für $l=2n+1$ eine nicht-triviale Lösung, wenn:

$$\hat{f}_{Nb}^A = \begin{pmatrix} 0 & -f_{12} & 0 \\ f_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.5).$$

mit

$$f_{12} = (f'_{Nb} + if''_{Nb}) \cdot (D_{12} - D_{11}/2).$$

Diesem axialen Tensor \hat{f}_{Nb}^A entspricht ein axialer Vektor $f_{Nb} \parallel \epsilon_0$, sodaß

$$I(h\bar{n}.1) = C |\epsilon \cdot (f_{Nb} \times \epsilon_0)|^2 \quad (5.6)$$

für $l=2n+1$.

5.4.2. Folgerungen des eingeführten Tensor-Modells

Ein polarer Anteil der anomalen Dispersion des Niobs (s. Gl. (5.6)):

- i) würde sich bei Absorptionsmessungen nicht bemerkbar machen,
- ii) erscheint fern von der Nb-Kante wenig wahrscheinlich und ist bisher nicht auf experimentelle Ergebnisse zu stützen,
- iii) würde
 - die Intensitäten aller (hk.l), $l = 2n+1$, beeinflussen
 - speziell die Strukturformfaktoren der "Sauerstoffreflexe" um $F_{Nb}(hk.l)$, $l=2n+1$, ändern
 - insbesondere strukturell verbotene Reflexe beobachtbar machen.

Der nach Gl. (5.6) aus den Meßdaten ($Ag-K_{\alpha}$ -Strahlung) berechnete Wert von f_{12} beträgt 20(5) [Elektronen] für $\sin\theta/\lambda = 0,11 \text{ \AA}^{-1}$.

6. MODELLRECHNUNGEN ÜBER DEN EINFLUSS DER ANISOTROPEN CHEMISCHEN UMGEBUNG AUF DIE BESTIMMUNG VON f' UND f''

6.1. Auswirkung der anisotropen Elektronendichte auf die LSQ-Verfeinerung von f' und f''

Bezeichnungen: MD1, MD2, MD3, MD4, MD5, MD6 - mit dem VALRAY-Programm generierte Datensätze

Die Ladungsumverteilung in Lithiumniobat, die auch an den Literaturdaten durch Multipol-Verfeinerung bestätigt werden konnte /K4/, führt unter anderem zu einer Änderung des Streuvermögens des Nb-Atoms.

Modellrechnungen sollten klären, welche Parameter der konventionellen Strukturverfeinerung diese Abweichungen des Atomfaktors von der Kugelsymmetrie auffangen würden und insbesondere, wie zuverlässig eine Anpassung der Korrekturterme f' und f'' (s. § 3.2.2.) sein kann.

Ein realistisches Modell für die Elektronendichteverteilung in LiNbO_3 lieferten die bei der Multipol-Verfeinerung gewonnenen Parameter. Auf deren Basis wurden mit Hilfe des VALRAY-Programms 6 Datensätze generiert. Sie enthalten bei verschiedenen Wellenlängen um die Nb-K-Absorptionskante berechnete Strukturaktoren für dieselben 726 einzigartigen Reflexe.

	Wellenlänge [Å]	f'	f''	Bemerkungen
MD1	0,7107	- 2,197	0,621	Mo-K $_{\alpha}$
MD2	0,6630	- 3,719	0,548	
MD3	0,6523	- 6,643	3,707	Nb-Kante = 0,653 Å
MD4	0,6294	- 2,547	3,465	
MD5	0,6107	- 1,915	3,294	
MD6	0,5608	- 0,957	2,860	Ag-K $_{\alpha}$

Die f' - und die f'' -Werte wurden mit dem FPRIME-Programm /C2/ gewonnen.

Diese fehlerfreien Daten dienen als Eingabedaten für das Verfeinerungsprogramm BLFSL /E1/. Es wurden sowohl die Standardparameter als auch die Korrekturterme für die anomale Dispersion angepaßt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 aufgeführt.

Datensätze	MD1	MD2	MD3	MD4	MD5	MD6	Ausgangsparameter
Wellenlänge [Å]	0,5608	0,6107	0,6294	0,6523	0,6630	0,7107	
Skalenfaktor	1,0324	1,0315	1,0308	1,0271	1,0221	1,0262	1,0
Nb U ₁₁	286	291	296	367	326	304	410
U ₃₃	254	259	261	304	281	267	377
Li z	0,27925	0,27902	0,27887	0,27752	0,27855	0,27898	27978
U ₁₁	1483	1487	1492	1567	1487	1458	996
U ₃₃	1888	1902	1904	1836	1797	1839	2853
O x	0,04732	0,04732	0,04732	0,04727	0,04736	0,04736	0,04729
y	0,34301	0,34301	0,34301	0,34299	0,34311	0,34308	0,34331
z	0,06350	0,06338	0,06327	0,06228	0,06276	0,06314	0,06379
U ₁₁	706	703	700	688	695	701	701
U ₂₂	587	586	585	588	569	574	564
U ₃₃	735	736	736	738	707	714	697
U ₁₂	320	318	317	313	311	315	317
U ₁₃	- 90	- 84	- 80	- 45	- 91	- 96	-111
U ₂₃	-206	-202	-200	-176	-205	-208	-212
Modell f'	- 0,957	- 1,915	- 2,547	- 6,643	- 3,719	- 2,197	
f'	- 1,952	- 2,799	- 3,354	- 6,840	- 4,129	- 2,862	
Modell f''	2,860	3,249	3,465	3,707	0,548	0,621	
f''	2,819	3,243	3,404	3,686	0,545	0,610	
R	0,02533	0,03189	0,03599	0,06947	0,01018	0,00875	
GOF	3,454	4,822	5,768	12,372	0,361	0,321	

Tabelle 5 Ergebnisse der Verfeinerungen von Modelldaten ($U_{i,j} \times 10^5 \text{ \AA}^2$)

Die wichtigsten Erkenntnisse dieser Modellrechnungen sind:

- (i) die Übereinstimmung zwischen dem verfeinerten Modell und der vorgegebenen Struktur wird für den Fall LiNbO_3 desto geringer, je näher die Wellenlänge an der Absorptionskante gewählt wird (s. Abb. 17).
- (ii) die ermittelten f'' -Werte weichen spürbar, aber wenig von den für die Berechnung von F_0 benutzten Werten ab (s. Abb. 18), obwohl als Startwert immer 0,0 gedient hat.
- (iii) die ermittelten f' -Werte weichen, infolge der extremen Korrelation mit den Temperaturfaktoren von Niob, systematisch von den erwarteten Werten ab (s. Abb. 18 und Tab. 6).
- (iv) auf der stark absorbierenden Seite resultieren aus der Verfeinerung viele absolute Bijvoet-Differenzen mit dem falschen Vorzeichen (s. § 11).
- (v) die Anpassung der Atomkoordinaten ist relativ stabil gegenüber Änderungen der anomalen Dispersion.
- (vi) die Temperaturfaktoren fangen während der Verfeinerung teilweise die Unzulänglichkeiten des konventionellen Modells auf und sind daher ungenau ermittelt.

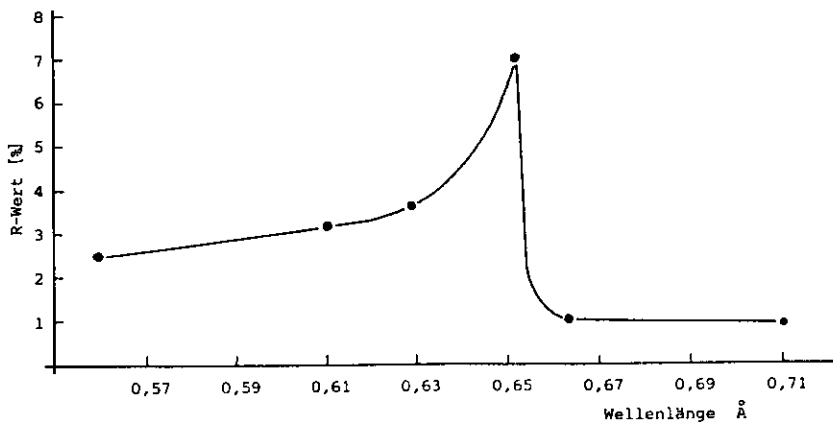


Abb. 17 Residual-Index als Funktion der Wellenlänge

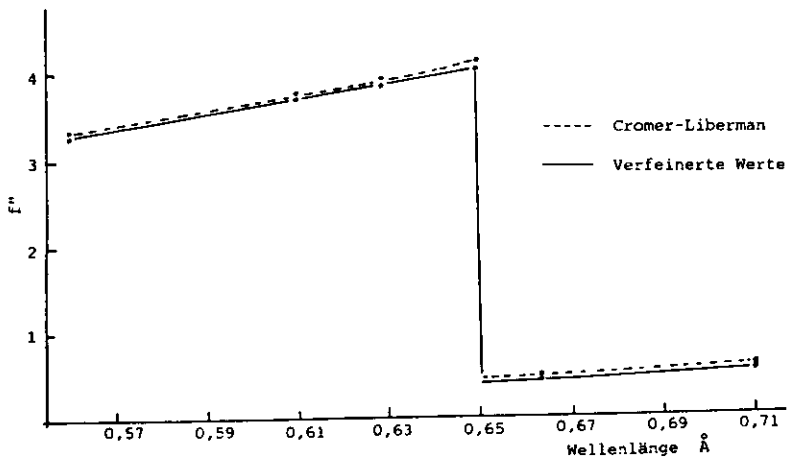


Abb. 18 f'' als Funktion der Wellenlänge

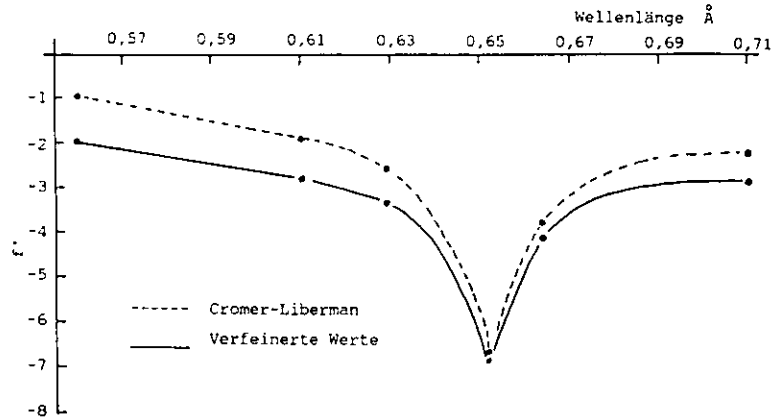


Abb. 19 f' als Funktion der Wellenlänge

Datensätze	MD1	MD2	MD3	MD4	MD5	MD6
Wellenlänge [Å]	0,5608	0,6107	0,6294	0,6523	0,6630	0,7107
	f'	f''	f'	f''	f'	f''
Sk	- .9131	- .9048	- 0.8866	- 0.9267	- .9306	- .9371
U_{11}	0.9606	0.9684	0.9219	0.9173	0.9190	0.9255
U_{33}	0.9500	0.9589	0.9097	0.9046	0.9064	0.9122
f'	-	-	-	0.7022	-	-

Tabelle 6 Relevante Korrelationsmatrixelemente

6.2. Die absoluten Bijvoet-Differenzen für das allgemeine Modell des Streufaktors

Bezeichnungen: $\hat{f}_j(\mathbf{h}, \omega)$ - tensorielle Darstellung des Streufaktors, $j = 1, \dots, N_A$; N_A - Anzahl der Atome in der Elementarzelle; a_j^c, a_j^a - gerade und ungerade Anteile der Funktion $\text{Re}[\epsilon \cdot \hat{f}_j(\mathbf{h}) \epsilon_0]$; b_j^c, b_j^a - gerade und ungerade Anteile der Funktion $\text{Im}[\epsilon \cdot \hat{f}_j(\mathbf{h}) \epsilon_0]$.

Zur Ableitung eines allgemeinen Ausdruckes der absoluten Bijvoet-Differenz $\Delta I(\mathbf{h})$ wird die Strukturformulierung aus § 2.3.2 benutzt:

$$\hat{F}(\mathbf{h}, \omega) = \sum_{j=1}^{N_A} \{ (f_{oj}^{\text{IAM}}(\mathbf{h}) + \delta f_{oj}(\mathbf{h})) \hat{\mathbf{I}} + (f_j^c(\omega) + i f_j^a(\omega)) \cdot \hat{D}_j(\omega) \} \cdot \mathbf{T}_j \cdot \mathbf{G}_j \quad (6.1).$$

Für eine azentrische atomare Elektronendichteverteilung $\rho^{\text{at}}(\mathbf{r})$ ist $\delta f_{oj}(\mathbf{h})$ komplex /M4/

$$\delta f_{oj}(\mathbf{h}) = \delta f_{c,j}(\mathbf{h}) + i \delta f_{a,j}(\mathbf{h}) \quad (6.2)$$

wobei $\delta f_{c,j}$ und $\delta f_{a,j}$ zentrosymmetrisch bzw. nicht-zentrosymmetrisch sind. Die nicht-zentrosymmetrische Funktion $\delta f_{a,j}(\mathbf{h})$ beinhaltet Dipol- und Oktopolfunktionen, die aus der Fourier-Transformation entsprechender Komponenten der Deformationsdichte $\Delta \rho(\mathbf{r})$ resultieren.

Wird $\hat{D}(\omega)$ als Summe eines Skalars, eines symmetrischen und eines antisymmetrischen Tensors dargestellt

$$\hat{D}_j(\omega) = D_j^O(\omega) \cdot \hat{\mathbf{I}} + \hat{D}_j^S(\omega) + \hat{D}_j^A(\omega) \quad (6.3)$$

dann resultiert aus Gl. (6.2) und (6.3) die tensorielle Darstellung des Streufaktors

$$\hat{f}_j(\mathbf{h}, \omega) = (f_{oj}^{\text{IAM}}(\mathbf{h}) + \delta f_{c,j}(\mathbf{h}) + i \delta f_{a,j}(\mathbf{h})) \cdot \hat{\mathbf{I}} + (f_j^c(\omega) + i f_j^a(\omega)) \cdot (D_j^O(\omega) \cdot \hat{\mathbf{I}} + \hat{D}_j^S(\omega) + \hat{D}_j^A(\omega)) \quad (6.4).$$

Der Streubeitrag des j-ten Atoms wird durch Multiplikation von $\hat{f}_j(\mathbf{h}, \omega)$ mit den Polarisationsvektoren ϵ_0 und ϵ gewonnen:

$$\epsilon \cdot \hat{f}_j(\mathbf{h}, \omega) \epsilon_0 = a_j^C + a_j^a + i(b_j^C + b_j^a) \quad (6.5)$$

wobei die geraden und die ungeraden Funktionen im Realteil, bzw. Imaginärteil explizit dargestellt sind.

Die Beugungsintensität wird gemäß

$$I(\mathbf{h}) = (\epsilon \cdot \hat{F}(\mathbf{h}, \omega) \epsilon_0) \cdot (\epsilon \cdot \hat{F}(\mathbf{h}, \omega) \epsilon_0)^* \quad (6.6)$$

berechnet und ergibt sich dann aus Gl. (6.1) und (6.5):

$$\begin{aligned} I(\mathbf{h}) = & \sum_j \sum_m^{N_A N_A} T_j T_m [(a_j^C + a_j^a)(a_m^C + a_m^a) C_{jm}^C - (a_j^C + a_j^a)(b_m^C + b_m^a) C_{jm}^S] + \\ & + \sum_j \sum_m^{N_A N_A} T_j T_m [(b_j^C + b_j^a)(b_m^C + b_m^a) S_{jm}^S - (b_j^C + b_j^a)(a_m^C + a_m^a) S_{jm}^C] + \\ & + \sum_j \sum_m^{N_A N_A} T_j T_m [(a_j^C + a_j^a)(a_m^C + a_m^a) S_{jm}^S + (a_j^C + a_j^a)(b_m^C + b_m^a) S_{jm}^C] + \\ & + \sum_j \sum_m^{N_A N_A} T_j T_m [(b_j^C + b_j^a)(b_m^C + b_m^a) C_{jm}^C + (b_j^C + b_j^a)(a_m^C + a_m^a) C_{jm}^S] \\ \\ I(\mathbf{h}) = & \sum_j \sum_m^{N_A N_A} T_j T_m [(a_j^C + a_j^a)(a_m^C + a_m^a) + (b_j^C + b_j^a)(b_m^C + b_m^a)] C_{jm}^C + \\ & + 2 \sum_j \sum_m^{N_A N_A} T_j T_m (a_j^C + a_j^a)(b_m^C + b_m^a) S_{jm}^S \end{aligned} \quad (6.7)$$

mit

$$\begin{aligned} C_j &= \cos 2nh \cdot r_j & C_{jm} &= \cos 2\pi h(r_j - r_m) \\ S_j &= \sin 2nh \cdot r_j & S_{jm} &= \sin 2\pi h(r_j - r_m). \end{aligned}$$

Der Übergang von $I(\mathbf{h})$ nach $I(-\mathbf{h})$ erfolgt durch

$$\begin{aligned} S_j &\longrightarrow -S_j \\ a_j^a &\longrightarrow -a_j^a \\ b_j^a &\longrightarrow -b_j^a. \end{aligned}$$

Es folgt für die absolute Bijvoet-Differenz

$$\Delta I(\mathbf{h}) = 4 \sum_m^{N_A} \sum_j^{N_A} T_m T_j [(a_j^a a_m^c + b_j^c b_m^a) C_{jm} + (a_j^a b_m^a + a_j^c b_m^c) S_{jm}] \quad (6.8).$$

Der Unterschied zwischen der IAM-Modell-Formulierung /S4/, ausschließlich anisotroper anomaler Dispersion,

$$\Delta I(\mathbf{h})^{IAM} = 4 \sum_m^{N_A} \sum_j^{N_A} T_m T_j \cdot a_j^c b_m^c \cdot S_{jm} \quad (6.9)$$

und dem allgemeinen Ausdruck (6.8) beruht daher auf $a_j^a \neq 0$ und $b_j^a \neq 0$.

Aus Gl. (6.8) und (6.9) folgt, daß sowohl

- (a) die durch nichtresonante ungerade Komponenten der Streufaktoren entstandenen Funktionen b_j^a

als auch

- (b) die durch antisymmetrische tensorielle Anteile der anomalen Dispersion entstandenen ungeraden Funktionen a_j^a ,

zu der absoluten Bijvoet-Differenz beitragen können.

Für Lithiumniobat gilt wegen der speziellen Punktlage des Nb-Atoms ($x = y = z = 0$)

$$s_j^{Nb} = 0, \quad j = 1, \dots, 6 \quad (6.10)$$

und

$$\sum_{j=1}^6 (a_j^c + i b_j^c) C_j^{Nb} = 3(a_{Nb}^c + i b_{Nb}^c) [1 + (-1)^1] \quad (6.11).$$

$$\sum_{j=1}^6 (a_j^a + i b_j^a) C_j^{Nb} = 3(a_{Nb}^a + i b_{Nb}^a) [1 - (-1)^1]$$

Aus (6.8), (6.10) und (6.11) resultiert dann unter Vernachlässigung der anomalen Dispersion für Sauerstoff:

$$\begin{aligned} \Delta I(\mathbf{h}) = & 12T_{\text{Nb}} \sum_j^{N_A} T_j a_{\text{Nb}}^a [1 - (-1)^l] \cdot (a_j^c C_j + a_j^a S_j) + \\ & + 12T_{\text{Nb}} \sum_j^{N_A} T_j b_{\text{Nb}}^c [1 + (-1)^l] \cdot (b_j^a C_j + a_j^c S_j) \end{aligned} \quad (6.12).$$

In die absoluten Bijvoet-Differenzen gehen somit, zusätzlich zu den konventionellen Gliedern, $b_{\text{Nb}}^c \cdot a_j^c S_j$, die durch die nichtzentrosymmetrischen Komponenten der Streufaktoren entstandenen Glieder

$$- b_{\text{Nb}}^c \cdot b_j^a C_j, \text{ für } l=2n$$

und

$$- a_{\text{Nb}}^a (a_j^c S_j + b_j^a C_j), \text{ für } l=2n+1$$

ein.

Insbesondere alle Bijvoet-Differenzen für $\mathbf{h} = (h, k, 2n+1)$ verschwinden, wenn der Realteil des Niob-Streubeitrags $\epsilon_{\text{Nb}}^r \epsilon_0$ eine gerade Funktion von h ist ($a_{\text{Nb}}^a = 0$), d.h. die anomale Dispersion von Niob keine antisymmetrischen Anteile besitzt.

7. INSTRUMENTELLES

An dieser Stelle werden die Eigenschaften der im HASYLAB verfügbaren Synchrotronstrahlung und der Meßplätze, an denen Experimente durchgeführt wurden, soweit beschrieben, wie sie für die erzielten Ergebnisse von Bedeutung sind.

7.1. Synchrotronstrahlung

Folgende charakteristische Größen des direkt vom Speicherring gelieferten Röntgenstrahls waren für die Messungen besonders relevant:

- (i) das Energiespektrum
- (ii) die vertikale Divergenz
- (iii) die maximale Intensität
- (iv) die Lebensdauer des Ringstromes
- (v) die Lagestabilität
- (vi) die Zeitstruktur.

Das Energiespektrum der Synchrotronstrahlung bestimmt den Anteil der Harmonischen in dem vom Monochromator reflektierten Röntgenstrahl. Die Oberwellen, insbesondere die erste, führen zur Überlastung der Detektorsysteme mit meist unerwünschten hochenergetischen Photonen und verursachen dadurch schwer korrigierbare Totzeiteffekte.

Die vertikale Divergenz ist für die am Monochromator erreichbare Energieauflösung nach der Formel

$$\frac{\Delta E}{E} = \cotg \theta_{\text{Bragg}} \Delta \theta \quad (7.1)$$

maßgebend und bestimmt dadurch die Grenze der signifikanten mechanischen Auflösung (minimale Anzahl von Monochromatorschritten) für das Experiment.

Die maximale Intensität der Synchrotronstrahlung bei gegebener Teilchenenergie wird von der Anzahl der im Umlauf befindlichen Elektronen, d.h. vom maximalen Ringstrom bestimmt. Bei Experimenten mit geringer Photonenausbeute (z.B. wegen starker Absorption) kann sie im Zusammenhang mit der Lebensdauer ein kritischer Faktor für die statistische Signifikanz der Ergebnisse werden. Ein zusätzliches Problem, das von der Intensität abhängt, ist die thermische Belastung des ersten Monochromatorkristalls, die zu einer schwach energiedispersiven zeitabhängigen Anordnung führt.

Die Lebensdauer ist definiert als das Zeitintervall, in dem der Elektronenstrom im Speicherring um einen Faktor $1/e$ sinkt. Somit wird auch die Abnahme der Intensität der Synchrotronstrahlung mit der Zeit beschrieben. Die Zeitstruktur des Strahls wird vom Zeitabstand zwischen zwei Röntgenstrahlblitzen und von dessen durchschnittlicher Dauer bestimmt. Sie kann einerseits die Totzeiteffekte bei der Photonenregistrierung verringern, andererseits bei kleinen Zeitabständen zwischen den Strahlpulsen zu einer unkorrigierbaren Überlappung der Detektorsignale führen.

Die in (i) bis (vi) aufgeführten Eigenschaften sind beim Speicherring DORIS II hauptsächlich vom Betriebsmodus bestimmt.

In den Nebenbenutzer-Schichten, d.h. zur Zeit parasitärer Nutzung der Synchrotronstrahlung (Elektronenenergie etwa 5,3 GeV), haben 50% der abgestrahlten Photonen Energien unterhalb 27 KeV (charakteristische Energie). Die vertikale Divergenz der primären Strahlung beträgt im Fächer G maximal 0,236 mrad (Halbwertsbreite) für eine Wellenlänge von 0,653 Å. Die Lebensdauer ist durchschnittlich etwa 2 Stunden, bei einem maximalen Ringstrom von 40 mA (der Zeitabstand zwischen zwei Ringfüllungen ist 45-60 Minuten). Es findet keine Strahllageregelung weder am Fächer D noch F statt. Da sich nur je ein Paket (Bunch) Elektronen und Positronen im Umlauf befinden, ist die Periode der Synchrotronblitze 1 μ s (Dauer etwa 150 ps). Dabei wird von der möglichen partiellen Füllung anderer "Buckets" abgesehen.

In den Hauptbenutzer-Schichten, d.h. Nutzung von DORIS II als "optimierte" Synchrotronstrahlungsquelle (Elektronenenergie 3.7 GeV) haben 50% der abgestrahlten Photonen Energien unterhalb 9,2 KeV. Die vertikale Divergenz bei $\lambda = 0,653 \text{ \AA}$ ist 0,151 mrad am Fächer G. Der maximale Ringstrom liegt bei 100 mA mit einer durchschnittlichen Lebensdauer von 4 Stunden (der Zeitabstand zwischen zwei Ringfüllungen war auf 3 Stunden festgelegt). Die Strahlage wird entweder am Fächer D oder F geregelt. Die Periode der Synchrotronblitze sollte bei 0,25 μs liegen, da sich 4 Elektronen-"Bunches" im Umlauf befinden.

7.2. Das Zwei-Achsen-Diffraktometer

Das am Fächer G im HASYLAB installierte Zwei-Achsen-Diffraktometer /B6/ ist in Abbildung 20 schematisch dargestellt.

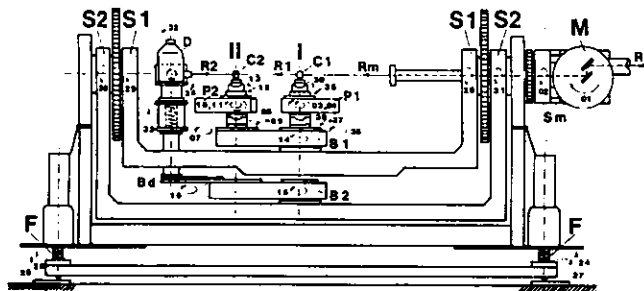
Es ist ein vielseitiges Instrument, das eine relativ große Freiheit in der Gestaltung der Meßanordnung, in der Wahl der Streugeometrie, der Detektorsysteme und des Rechnerprogramms für die Experimentsteuerung erlaubt. Darum wurden die Messungen mit Synchrotronstrahlung, die von einer ständigen Entwicklung der Experimentiertechnik begleitet wurden, fast ausschließlich am Zwei-Achsen-Diffraktometer durchgeführt.

Es wurden alle vorhandenen Monochromatorkristalle getestet, um das optimale Paar für die Experimente in der Nähe der Niob-K-Absorptionskante zu finden. Die Ge(511)- und die Si(400)-Kristalle haben sich wegen der guten Energieauflösung, der ausreichenden Reflektivität und der thermischen Stabilität (insbesondere mit Wasserkühlung) bewährt.

Die Detektorsysteme wurden durch Anwendung von NaI(Tl)-Szintillationszählern der Fa. HARSHAW zusammen mit sehr schnellen Verstärkern ("Double-Delay-Line" und "FAST", Fa. CANBERRA) an die große Dynamik der Zählraten angepaßt. Damit wurde sichergestellt, daß 25000 Photonen/s praktisch ohne Totzeiteffekte registriert werden konnten.

Es wurden Rechner-Programme für die Experimentsteuerung auf der Basis vorhandener Software, besonders für die Transmissionsmessungen, entwickelt.

TWO AXIS DIFFRACTOMETER AT DESY-HASYLAB IN HAMBURG
PRINCIPAL MECHANICAL COMPONENTS & MOVEMENTS



Explanations:

- 1,2 - two axis of the diffractometer
- B1,B2 - diffractometer & detector bench
- Bd - detector arm
- M - monochromator
- S1,S2 - swings for B1 & B2
- Sm - swamwing for M
- D - solid state detector
- F1,F2,F3,F4 - test/vertical levelling elements of the diffractometer)
- C1,C2 - crystals at 180°
- P1,P2 - precise rotation stages for C1 & C2
- R1,Rm - incident & monochromized beam
- R1,R2 - beams diffracted from C1 & C2

The no. of movements are the so called slot nos. (abbr.:SN). Each component (motor, encoder, driver etc.) in a group for a given movement is designated with the same SN. SN is equal N for the upper CANAC crate or N+23 for the lower, where N is the station no. of module (i.e. the stepper motor driver module BORER 1163).

- The SNs have the following meaning:
- 28,29,30,31,02 - S1,S2 & Sm rotation
 - 24,25,26,27 - F vertical translation
 - 32,33,34 - rotation, levelling & inclination of D
 - 37,38,09,08 - x & y translation of C1 & C2
 - 39,38,12,13 - 90° rotation of C1 & C2
 - 10,11,02,04 - coarse & fine rotation of P1 & P2
 - 14,15,16,35,07 - 0 rotation of S1,S2,Bd,C1
 - 01 - wavelength control of Rm & C2

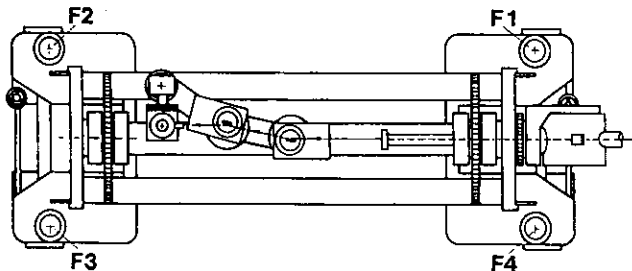


Abb. 20 Schematische Darstellung des Zwei-Achsen-Diffraktometers /H4/

7.3. Das Fünf-Kreis-Diffraktometer

Ein Teil der Beugungsintensitätsmessungen mit Synchrotronstrahlung wurden am Fünf-Kreis-Diffraktometer /K6/ durchgeführt. Das Diffraktometer ist am Fächer D im HASYLAB installiert und besteht unter anderem aus einem kommerziellen Vier-Kreis-Diffraktometer mit Eulerwiegengeometrie (STOE-STADI4), dessen Winkelauflösung auf $1/1000^\circ$ erhöht wurde, um es an die geringe Divergenz der Synchrotronstrahlung anzupassen.

Der Röntgenstrahl wird mit einem Ge(111)-Doppelkristallmonochromator monochromatisiert und mit einem Compton-Polarimeter intensitätsmäßig monitorisiert.

Die Streugeometrie ist vertikal.

Die Meßanordnung ist somit vorgegeben, und das Diffraktometer eignet sich gut zur automatischen Messung einer großen Anzahl von Reflexen.

8. KANTENNAHE RÖNTGEN-BEUGUNGSMESSUNGEN

8.1. Untersuchung "verbotener" Reflexe

Konventionelle Diffraktometermessungen können wegen der geringen Polarisierung der Röntgen-Röhrenstrahlung ($Mb-K_{\alpha}$: $P = 1-3\% /L1/$) prinzipiell keine Erkenntnisse über die Polarisationsabhängigkeit der Integralintensität "verbotener" Reflexe liefern. Daher wurde mit Synchrotronstrahlung der Versuch unternommen, die in $LiNbO_3$ durch die Gleitspiegelebene ausgelöschten Reflexe ($h\bar{h}.l$), $l = 2n+1$,

- a) nachzuweisen, und
- b) energie- und polarisationsabhängig zu untersuchen.

8.1.1. Nachweis "verbotener" Reflexe ($h\bar{h}.l$), $l = 2n+1$

Die Experimente erfolgten am Zwei-Achsen-Diffraktometer, um möglichst frei in der Wahl der Streugeometrie, der Monochromatorkristalle, der Probengröße und des Detektorsystems zu bleiben.

Die vermessenen planparallelen Kristallplättchen waren senkrecht zu $[01.0]$ bzw. $[00.1]$ geschnitten (s. § 4.4), damit ($h\bar{h}.l$)-Zonenreflexe beobachtet werden konnten. Die Proben waren mit $d_{00.1}^*$ etwa senkrecht zur Symmetrieachse des tragenden Goniometerkopfes montiert (Abb. 21). Durch Nachjustierung auf dem Diffraktometer mit Hilfe der Einstellung von Reflexpaaren mit orthogonalen Streuvektoren wurde erreicht, daß die Reflexe $h\bar{h}.l$ allein durch ω -Drehung angeregt werden konnten.

Die Verwendung von $Si(400)$ -Monochromatorkristallen ist im Prinzip zum Nachweis "verbotener" Reflexe vorteilhaft, da die im "monochromatischen" Strahl vorhandene 1. Harmonische ($\lambda/2$) Reflexe ($2h \ 2\bar{h}. 2l$), $l = 2n+1$ anregen kann und somit zum Auffinden der ($h\bar{h}.l$)-Reflexposition für die Grundwelle benutzt werden kann. Der Nachteil dieser Methode liegt in der relativ hohen Intensität der abgebeugten Strahlung doppelter Photonenenergie, deren Abschwächung mit geeignetem Filter auch einen starken Intensitätsverlust in der Grundwelle bedeutet.

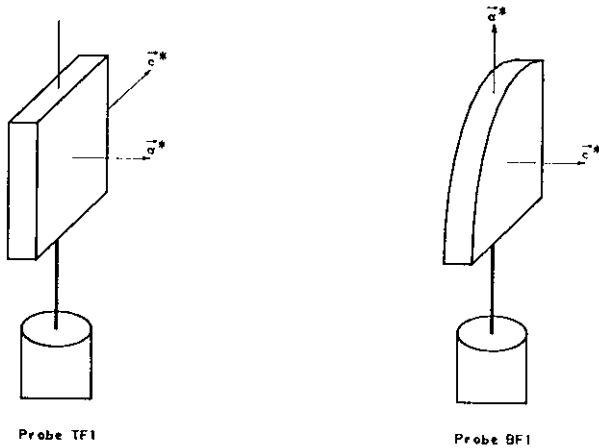


Abb. 21 Aufstellung der Proben auf dem Goniometerkopf

Die Energiediskriminierung der registrierten Grundwellenphotonen ist nur solange anwendbar, wie keine unzumutbare Überlastung des Detektors und der Verstärker durch die erste Harmonische stattfindet.

Da es nicht möglich war, durch eine automatische Regelung der Monochromatorverstimmung die Oberwelle um einen konstanten Faktor zu unterdrücken, lieferten die Messungen mit den Si(400)-Monochromator-Kristallen keine weiter verwertbaren Daten.

Unter diesen Umständen wurden in vertikaler Streugeometrie an der Probe TF1 "verbotene" $h\bar{k}l$ -Reflexe vermessen. Die $[hk.l]$ -Zonenachse des LiNbO_3 -Kristalls war auf Deckung mit der ersten Achse des Diffraktometers justiert. Auf der zweiten Achse des Gerätes befand sich ein Szintillationszähler, dessen Blendensystem die von der Probe abgebeugte Strahlung passierte (Abb. 22). Da in dieser Anordnung die c -Achse der Probe senkrecht zur Hauptpolarisationsachse der Synchrotronstrahlung war, sollten alle innerhalb der Ewaldkugel liegenden Reflexe, die wegen der Gleitspiegelebene ausgelöscht sein müßten, gemäß (5.9) eine Intensität $I \neq 0$ haben (s. Abb. 23).

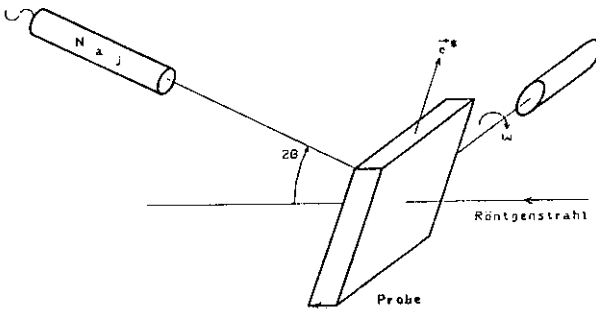


Abb. 22 Meßanordnung mit vertikaler Streuebene

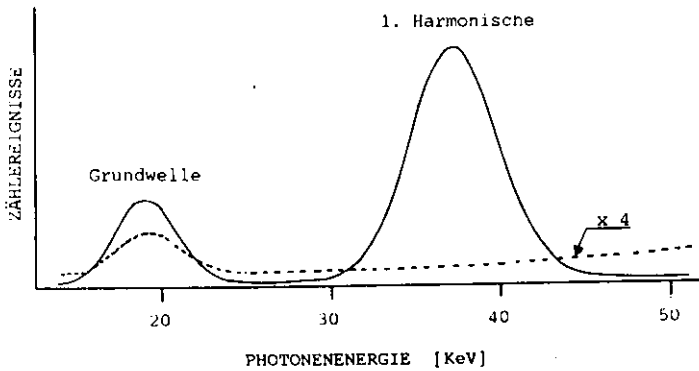


Abb. 23 Energiespektren der gestreuten Strahlung aufgenommen an zwei Punkten des (00.3)-Reflexprofils: durchgezogene Linie - am Maximum; gestrichelte Linie - im Untergrund (Grundwellenenergie: 18,99 KeV).

Es wurden 17 Reflexe ($h\bar{h}.l$) mit $l = 2n+1$ nachgewiesen (s. Abb. 24), wobei eine genaue quantitative Aussage bezüglich ihrer relativen Intensität wegen der angesprochenen Probleme nicht möglich war.

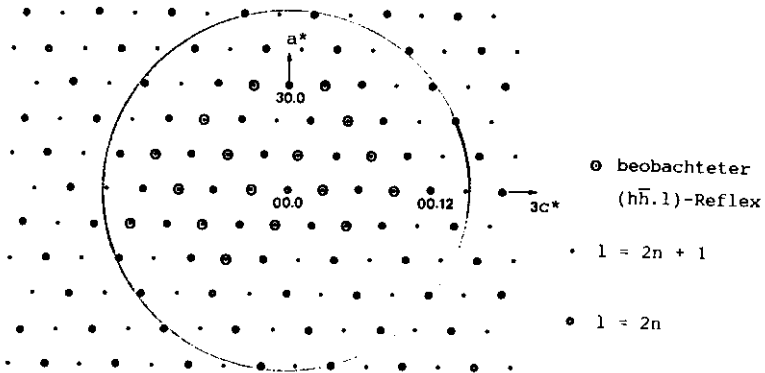


Abb. 24 Reziproke Gitterebene mit den beobachteten "verbotenen" Reflexen ($E = 18,99$ KeV)

Um zu beweisen, daß die Grundwelle von der Probe reflektiert war, wurde eine ergänzende Messung durchgeführt:

Durch Anwendung eines Si(111)-Analysatorkristalls, dessen Reflektivität für die erste Harmonische sehr gering ist (Abb. 25), wurde bestätigt, daß die beobachteten "verbotenen" Reflexe (00.3) und (00.3) tatsächlich allein von der Grundwelle angeregt wurden.

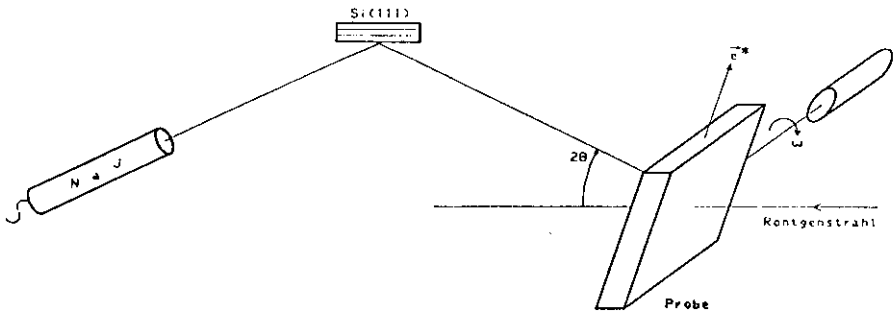


Abb. 25 Meßanordnung mit Analysatorkristall

8.1.2. Energieabhängigkeit der Integralintensität "verbotener" Reflexe

Nach der Modellvorstellung von § 5.4.1. sollte die Intensität eines "verbotenen" Reflexes $h\bar{h}.l$, die nach Gl. (5.9) proportional zum Betragsquadrat des axialen Vektors f_{Nb} (antisymmetrischer Anteil der anomalen Dispersion) ist, eine Resonanz an der Niob-K-Absorptionskante aufweisen.

Um diesen Ansatz zu überprüfen, wurden folgende Messungen an der Probe TF1 durchgeführt:

- Der Reflex (00.3) wurde in Laue-Geometrie in einem Energiebereich zwischen 17 keV und 19 keV beobachtet. Diese Energieabhängigkeit, die den Renninger-Effekt als Ursache der Anregung des Reflexes ausschließt, deutet auf die Existenz eines antisymmetrisch anisotropen Beitrags zur anomalen Dispersion von Niob zwischen den L- und K-Absorptionskanten hin (s. Abb. 26).

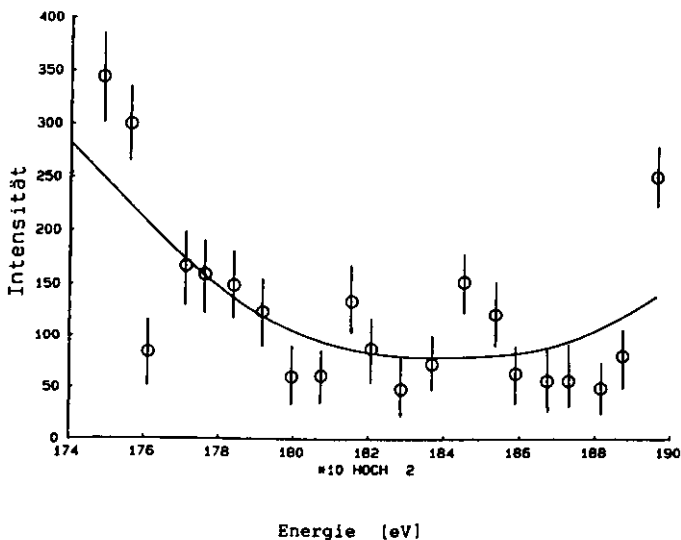


Abb. 26 Energieabhängigkeit der Integralintensität des Reflexes (00.3)

- Das Friedel-Paar (00.21) und (00. $\bar{2}\bar{1}$) wurde in einem Energiebereich von etwa 45 eV unterhalb der Niob-K-Absorptionskante untersucht. Der Energie-Verlauf der Integralintensitäten (Abb. 27) zeigt Maxima, deren Positionen nicht identisch sind. Die Integralintensitäten wurden bei fester Energie für die Bijvoet-Partner hintereinander bestimmt.

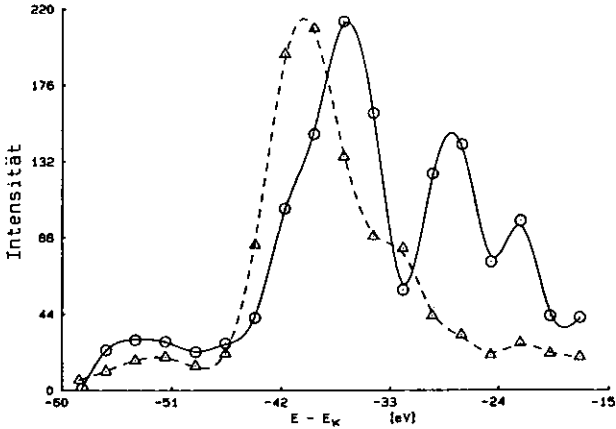


Abb. 27 Energieverlauf der Integralintensitäten der Reflexe (00.21) bzw. (00. $\bar{2}\bar{1}$)

Für weitere Untersuchungen wurden Ge(511)-Monochromatorkristalle eingebaut. Die geringere Reflektivität dieser Kristalle im Vergleich zu den Si(400)-Kristallen erforderte die Verwendung einer Probe mit größerem Streuvolumen. Es wurde daher die Probe BF2 in Bragg-Geometrie vermessen. Das LiNbO_3 -Kristallplättchen war mit \mathbf{a}^* parallel zur ersten Achse des Diffraktometers justiert (s. Abb. 21). Die abgebeugte Strahlung wurde von einem auf der äußeren Schaukel des Instruments montierten Festkörperdetektor registriert.

Durch Einstellung der Energie des monochromatischen Strahls in unmittelbarer Nähe der Niob-K-Absorptionskante konnte der Reflex (00.3) in vertikaler Streugeometrie erneut nachgewiesen werden.

Nach der ω -Scan-Methode wurde dann die Integralintensität des Reflexes (00.3) bei mehreren Energien um die Kante bestimmt. Die absorptionskorrigierten Ergebnisse sind in Abb. 28 dargestellt und zeigen erwartungsgemäß ein resonantes Verhalten der Reflektivität des LiNbO_3 -Kristalls.

$\text{CHI} = 90^\circ$

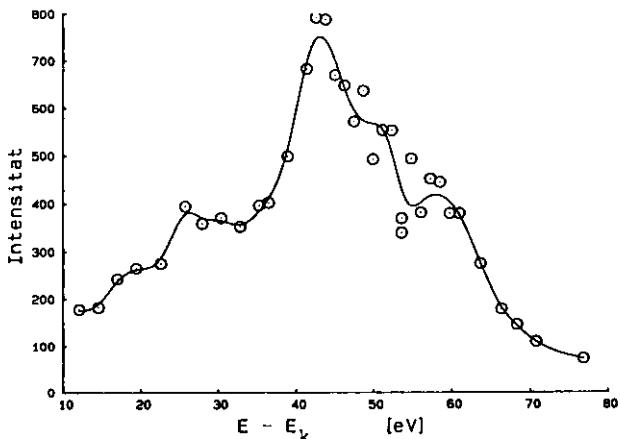


Abb. 28 Energieverlauf der Integralintensität des (00.3)-Reflexes

Desweiteren wurde die Energieabhängigkeit der Integralintensität des Reflexes (00.3) bei mehreren Positionen der Streuebene, d.h. bei verschiedenen χ -Winkeln, untersucht.

Die besondere Empfindlichkeit der Ergebnisse auf die Stabilität der Energie des monochromatischen Strahls führte zu Schwierigkeiten, weil der fest am Diffraktometer installierte Monochromator bei jeder neuen Schaukelposition etwas verstellt wurde.

(Messungen, bei denen Absorptionsspektren an einer Kupferfolie für χ zwischen 0° und 90° aufgenommen wurden, haben eine Verschiebung der Energie der monochromatischen Röntgen-Strahlung, bezogen auf den Wert für $\chi = 90^\circ$, von maximal 18 eV gezeigt /K4/.)

Die Messung der χ -Abhängigkeit der Integralintensität des (00.3)-Reflexes bei mehreren Energien um die Niob-K-Absorptionskante wurde an der Probe BF1 durchgeführt. Wegen der angesprochenen Ungenauigkeit der Energie-Einstellung ist die Angabe der Kantenenergie E_k mit Fehlern behaftet. Die Intensitäten sind sämtlich auf die Primärintensität normiert.

Unter der Voraussetzung, daß eine Zuordnung der Photonenergien anhand des Hauptmaximums der Integralintensität des Reflexes (00.3) zulässig ist, können die Ergebnisse der einzelnen ω -Scans auf derselben Energieskala dargestellt werden (s. Abb. 29). Dabei wird die Entwicklung eines Nebenmaximums mit steigendem χ ersichtlich.

Die relativen Höhen der einzelnen $I(E)$ -Kurven in Abbildung 29 haben nur eine geringe Aussagekraft, da auf eine wegen der komplexen Bedingungen ungenaue Absorptionskorrektur verzichtet wurde.

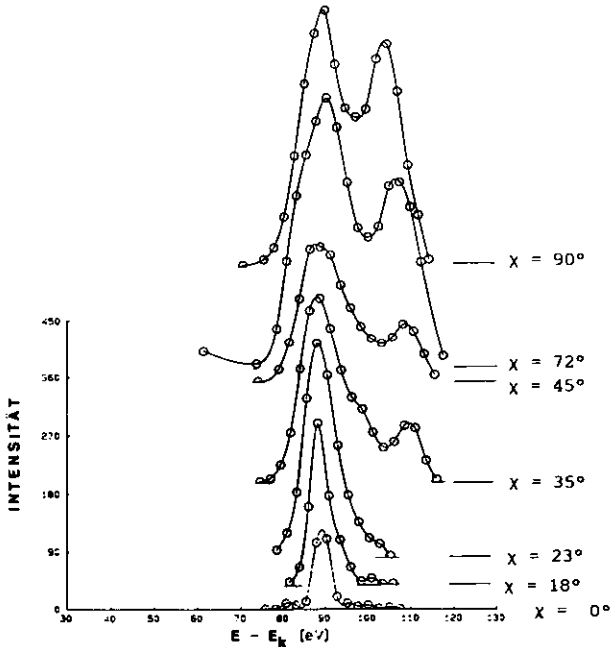


Abb. 29 Energieverlauf der Integralintensität des Reflexes (00.3) als Funktion des Winkels χ zwischen der Streu- und der Horizontalebene

8.1.3. Polarisationsabhängigkeit der Integralintensität
"verbotener" Reflexe

Die Polarisationsabhängigkeit der Intensität "verbotener" Reflexe (hñ.1), $l = 2n+1$ würde sich nach der in § 5.4.1. eingeführten Modellvorstellung in einer Abweichung des Polarisationsfaktors von der konventionellen Form (s. Gl. (2.5)) ausdrücken:

Wird ein an die Streuebene gebundenes Koordinatensystem (Abb. 30) benutzt, dann sind die Einheitsvektoren der Strahlungspolarisation nach /T4/

$$\epsilon_{os} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8.1)$$

$$\epsilon_{op} = \begin{pmatrix} 0 \\ -\sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (8.2)$$

$$\epsilon_p = \begin{pmatrix} 0 \\ \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (8.3)$$

mit θ - Glanzwinkel.

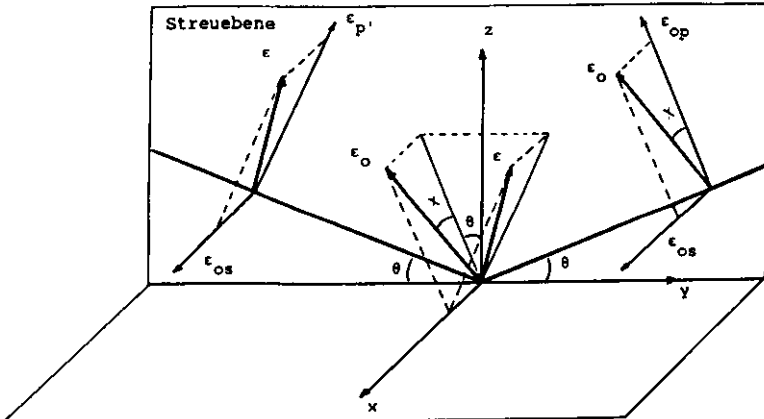


Abb. 30 Streugeometrie mit an die Streuebene gebundenem Koordinatensystem

Berücksichtigt man nur die horizontal polarisierte Komponente der Synchrotronstrahlung, kann sie zerlegt werden in

$$\epsilon_o = \epsilon_{os} \sin \chi + \epsilon_{op} \cos \chi \quad (8.4).$$

Aus (5.5), (8.1), (8.2) und (8.4) resultiert für das Produkt

$$f_{Nb} \epsilon_o = \begin{pmatrix} 0 & -f_{12} & 0 \\ f_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin \chi \\ -\sin \theta \cos \chi \\ \cos \theta \cos \chi \end{pmatrix} \quad (8.5)$$

und weiter

$$f_{Nb} \epsilon_o = f_{12} \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \chi \\ \sin \chi \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8.6).$$

Die Komponenten der gestreuten Strahlung werden aus (8.6) durch Bildung der Skalarprodukte mit ϵ_{os} und ϵ_p berechnet:

$$\epsilon_{os} \cdot f_{Nb} \epsilon_o = f_{12} \sin \theta \cos \chi \quad (8.7)$$

$$\epsilon_p \cdot f_{Nb} \epsilon_o = f_{12} \sin \theta \sin \chi \quad (8.8).$$

Aus (8.7) und (8.8) resultiert, daß die Intensität eines "verbotenen" Reflexes

$$I(h\bar{n}.l) = C[(\epsilon_{os} \cdot f_{Nb} \epsilon_o)^2 + (\epsilon_p \cdot f_{Nb} \epsilon_o)^2] = C \cdot f_{12}^2 \sin^2 \theta \quad (8.9)$$

unabhängig vom χ -Winkel zwischen Streuebene und Polarisationsrichtung der Strahlung ist.

Die genauere Betrachtung der Gl. (8.4), (8.7) und (8.8) zeigt einen wichtigen Aspekt:

Die Beugung an der $(h\bar{n}.l)$ -Netzebene, $l = 2n+1$ verknüpft immer mit einer 90° -Drehung der Polarisation der gestreuten Strahlung.

Die durch Gl. (8.9) beschriebene Polarisationsunabhängigkeit der Integralintensität eines "verbotenen" Reflexes kann durch die gemessenen Daten nicht bestätigt werden.

8.2. Dispersionsbeiträge zur Intensität von "Sauerstoff"-Reflexen

Die Existenz eines antisymmetrischen Tensoranteils der anomalen Dispersion von Niob ist auch indirekt nachgewiesen:

Die "erlaubten" Reflexe mit $l = 2n+1$ haben Strukturfaktoren, die wegen der speziellen Lagen der Li- und Nb-Atome ($x = y = 0$) unabhängig von den isotropen Elektronendichteverteilungen dieser Atome sind. Die relativen Bijvoet-Differenzen

$$X(h) = 2 \cdot \Delta I(h) / (I(h) + I(-h)) \quad (8.10)$$

der Reflexe mit ungeradem l ("Sauerstoff"-Reflexe) sind insbesondere unabhängig sowohl von dem isotropen als auch von dem symmetrischen tensoriellen Anteil der anomalen Dispersion des Niob-Atoms und verschwinden für vernachlässigbare f' und f'' des Sauerstoff-Atoms (s. § 6.2).

Ein antisymmetrischer Anteil des Deformationstensors $\hat{D}(\omega)$, der die Anisotropie der Korrekturterme f' und f'' beschreibt, würde gemäß Gl. (6.12) zur absoluten Bijvoet-Differenz der hkl-Reflexe mit ungeradem l beitragen.

Signifikante $X(h)$ -Werte, die eine stetige Energieabhängigkeit an der Niob-Absorptionskante aufweisen, würden einen zusätzlichen experimentellen Beweis für die Existenz des antisymmetrischen Anteils der anomalen Dispersion von Niob liefern.

Für Untersuchungen an einer größeren Anzahl von Reflexen eignete sich das Fünf-Kreis-Diffraktometer wegen der Geschwindigkeit der Drehbewegungen und der routinemäßigen Prozedur zur Bestimmung der Orientierungsmatrix besser als das Zwei-Achsen-Diffraktometer.

Es wurden an der Probe BA1 für 6 "Sauerstoff"-Reflexe die relativen Bijvoet-Differenzen für alle symmetrisch äquivalenten Friedel-Paare getrennt bestimmt. Da die Messungen nacheinander bei 10 Wellenlängen im Bereich $0.647 \text{ \AA} - 0.656 \text{ \AA}$ sowohl unterhalb als auch oberhalb der Nb-K-Absorptionskante (0.653 \AA) erfolgten, sollte eine stetige Energieabhängigkeit der $\chi(h)$ -Werte außerhalb der statistischen Schwankungen für nacheinander gemessenen Datensätze gemäß den obigen Überlegungen den gesuchten Nachweis erbringen.

Wegen der zentrosymmetrischen Gestalt der Probe ist der Strahlweg innerhalb des Kristalls gleich lang für beide Bijvoet-Partner, sodaß die Berechnung der relativen Bijvoet-Differenzen keiner absorptions-korrigierten Integralintensitäten bedarf.

Einige Ergebnisse sind in Abbildung 31 a) - d) dargestellt und zeigen eindeutig, daß es anomale Beiträge zur Intensität der "Sauerstoff"-Reflexe gibt, und damit wird die Existenz eines anti-symmetrischen tensoriellen Anteils der anomalen Dispersion des Niob-Atoms in LiNbO_3 nochmal bestätigt.

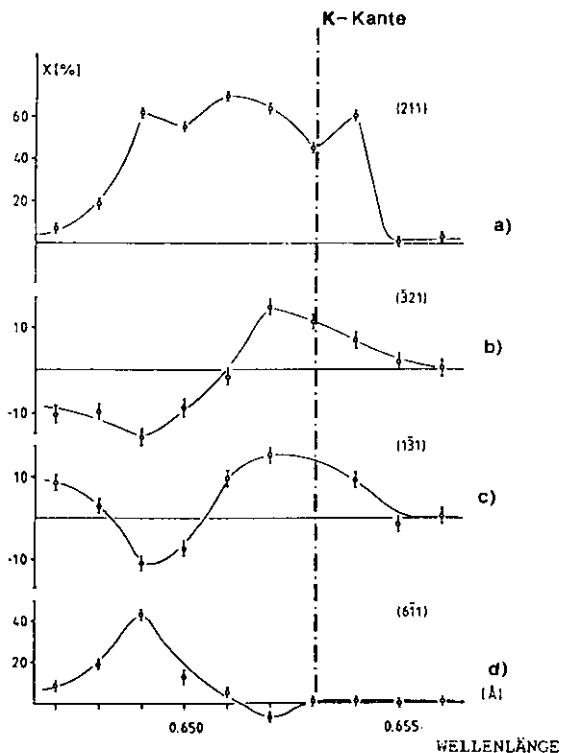


Abb. 31 Gemessene Bijvoet-Differenzen der "Sauerstoff"-Reflexe

9. KANTENNAHE EXPERIMENTE IN TRANSMISSION

9.1. Experimenteller Aufbau

Die an optisch einachsigen Einkristallen auftretende Anisotropie der Transmission linearpolarisierter Strahlung wurde in Meßanordnungen beobachtet, die

- (i) Vorwärtsstreuung und Kleinwinkelstreuung nicht auflösen konnten,
- (ii) gegenüber der Polarisation der durchgelassenen Strahlung unempfindlich waren.

Ergebnisse, die unter diesen Umständen erzielt werden, führen zu systematischen Fehlern bei der Berechnung von $f''(\omega)$ nach Gl. (2.38), da die hinter der Probe registrierten Photonen wegen (i) und (ii) nur annähernd die Bedingungen des optischen Theorems

$$k = k_0 \quad \text{und} \quad \epsilon = \epsilon_0 \quad (9.1)$$

erfüllen.

Der am Zwei-Achsen-Diffraktometer realisierte Experimentaufbau gewährleistet die erforderliche Polarisationsselektivität (Abb. 32).

Der monochromatische Strahl, dessen Querschnitt durch das Blenden-system $B\theta$ auf etwa 2×2 mm begrenzt wurde, durchtrat zunächst eine mit Si-Pulver bedeckte Streufolie (S1) im Polarimeter PM.

Die an Si vertikal und horizontal gestreuten Photonen wurden von den Szintillationszählern MH und MV registriert, und die Intensitäten I_H^0 und I_V^0 der horizontal bzw. vertikal polarisierten Komponenten dienten zur Monitorisierung der Primärstrahlung. Der Röntgenstrahl durchquerte dann die Probe P, die senkrecht zur Strahlrichtung auf einem Drehkreis χ mit $0,01^\circ$ -Winkelauflösung montiert war. Strahlrichtung und χ -Drehachse wurden auf Deckung justiert.

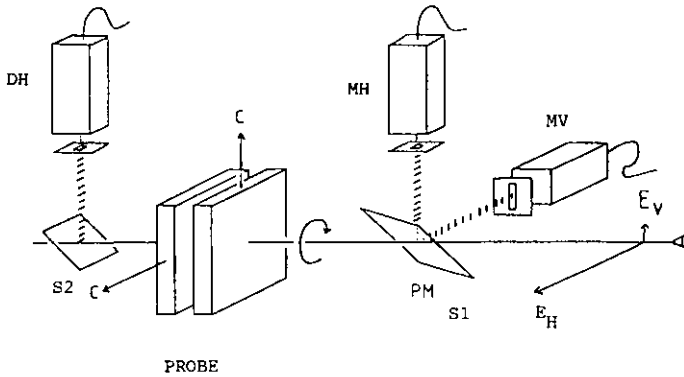


Abb. 32 Experimentaufbau für Transmissionsmessungen

- DH - Proben-Detektor für $I_{H^0}^t$
- MH - Monitor-Detektor für $I_{H^0}^o$
- MV - Monitor-Detektor für I_V^o
- E_V Komponenten der elektrischen
- E_H Feldstärke der Synchrotronstrahlung

Hinter der Probe befand sich eine zweite, ebenfalls mit Si-Pulver beschichtete Streufolie (S2). Die an der S2-Folie vertikal gestreuten Photonen horizontaler Polarisation wurden mit einem NaI(Tl)-Detektor (DH) registriert. Durch die vertikale Beugung ($2\theta = 90^\circ$) wurde damit die Intensität der horizontal polarisierten Komponente der durchgelassenen Strahlung, $I_{H^0}^t$, gemessen.

9.2. Messungen mit $\epsilon = \epsilon_0$

9.2.1. Datensammlung und Auswertung

Bezeichnungen:

I_{H}^O, I_{V}^O - Zählraten der NaJ(Tl)-Detektoren MH und MV für die Grundwelle, I_{H}^t - Zählrate des NaJ(Tl)-Detektors DH für die Grundwelle, F - Zählrate des Ge-Detektors für die Niob-K $_{\alpha}$ -Strahlung, χ - Winkel zwischen der c-Achse und der Horizontalebene, μ_p, μ_s - lineare Absorptionskoeffizienten für $\epsilon_0 \parallel$ c-Achse bzw. $\epsilon_0 \perp$ c-Achse

Sämtliche Transmissionsmessungen erfolgten (im HASYLAB) während der Hauptbenutzerschichten.

Das Meßprogramm bestand aus:

- (1) Energieeichung des Monochromators
- (2) Messung von Absorptionsspektren für zwei senkrecht zueinander stehende Kristallorientierungen
- (3) Messungen der orientierungsabhängigen Absorption bei festen Energien.

Zum Punkt (1) wurde die Transmission durch eine 25 μm - dicke Niob-Folie in einem 2 KeV - Energiebereich um die Nb-K-Absorptionskante gemessen. Es wurde angenommen, daß bei der Monochromatoreinstellung, für

$$d^2\mu/dE^2 = 0$$

die Photonenenergie der Bindungsenergie der Niob-K-Elektronen entsprach.

Zum Punkt (2) des Meßprogramms wurde die Transmission der parallel zu (00.1) geschnittenen Probe TA1 vermessen. Das Kristallplättchen war so auf dem Drehkreis χ montiert, daß die c-Achse, die bei $\chi = 0^\circ$ waagrecht lag, in der vertikalen Ebene beliebig um den Röntgenstrahl orientiert werden konnte. Der Ablauf des Energiescans bestand aus der Wiederholung folgender Schritte:

- (i) Positionierung des Monochromators,
- (ii) Messung der Zählraten I_H^o , I_V^o , I_H^t und F während t Sekunden,
- (iii) Drehung der Probe auf $\chi = 90^\circ$ (c-Achse vertikal),
- (iv) Messung der Zählraten I_H^o , I_V^o , I_H^t und F während 2t Sekunden,
- (v) Zurückdrehen der Probe in die Ausgangsstellung,
- (vi) Erneute Messung der Zählraten I_H^o , I_V^o , I_H^t und F während t Sekunden.

Durch die Mittelung der in (ii) und (vi) gemessenen Streuintensitäten, wurde sichergestellt, daß die Transmissionsdaten für beide Kristallorientierungen unter praktisch identischen Bedingungen gesammelt waren.

Die aus den Meßdaten berechneten linearen Absorptionskoeffizienten μ_p und μ_s zeigen einen Energieverlauf, der mit den Literaturdaten /B2/ gut übereinstimmt (vgl. Abb. 33 und 34).

Die Absorptionsanisotropie $\mu_p - \mu_s$ konnte jedoch deutlich genauer bestimmt werden, da

- keine Monochromatorbewegung zwischen der Transmissionsmessungen für eine Energie erforderlich war,
- die Polarisation der einfallenden Strahlung (vorbehaltlich schneller Schwankungen) dieselbe für beide Kristallorientierungen war,
- Monitor-detektor MH und Proben-detektor DH nur für Photonen gleicher Polarisation empfindlich waren.

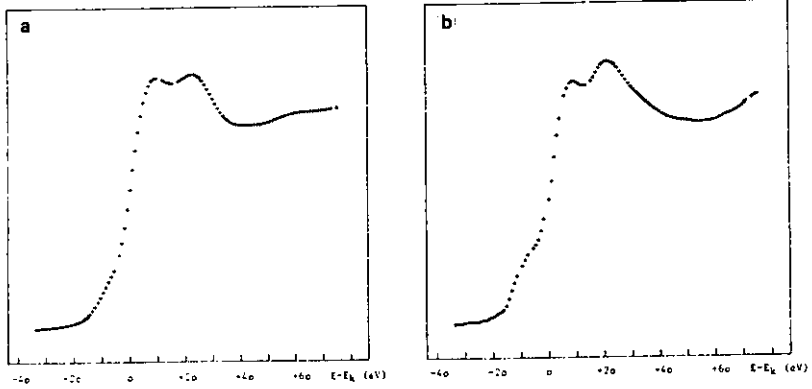


Abb. 33 Röntgenabsorptionsspektren von LiNbO_3 nach /B2/:

a) $c \parallel \epsilon_0$, b) $c \perp \epsilon_0$

mit ϵ_0 - Hauptpolarisationsachse der Synchrotronstrahlung

E - Photonenergie, $E_k = 18986 \text{ eV}$ (Nb-K-Kante)

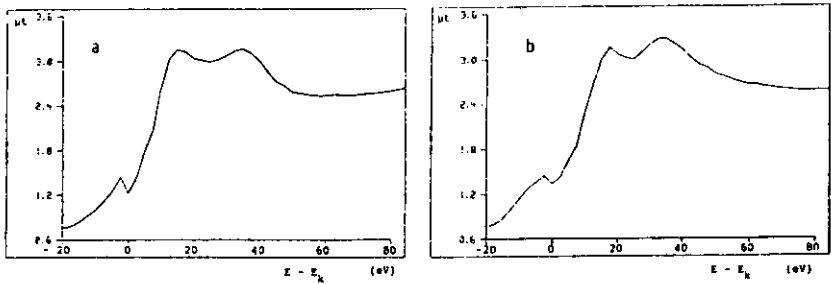


Abb. 34 Am Zwei-Achsen-Diffraktometer gemessene Röntgenabsorptionsspektren von LiNbO_3 : a) $c \parallel \epsilon_0$; b) $c \perp \epsilon_0$

(Bezeichnungen wie Abb. 33)

Dadurch besaß die Darstellung der prozentualen Abweichung $\Delta I/I$ als Funktion der Energie (Abb. 35) eine besondere Aussagekraft und wurde dazu benutzt, den Wellenlängenbereich für detailliertere Untersuchungen der Absorptionsanisotropie einzugrenzen.

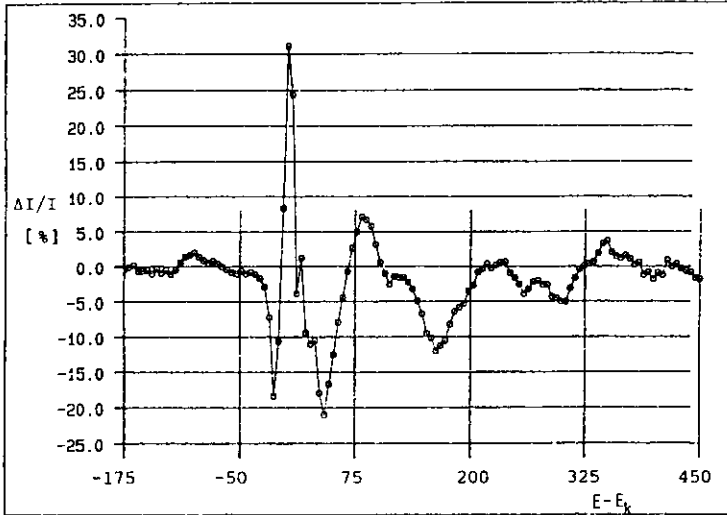


Abb. 35 Prozentuale Abweichung der Differenz $I_p^t - I_s^t$ vom mittleren Transmission als Funktion der Energie.
E - Photonenenergie, $E_k = 18986$ eV (Nb-K-Kante)

Gesehen in Richtung zunehmender Energie sind die Merkmale der Absorptionsspektren (Abb. 36):

- die Absorptionskante beginnt mit einem Prepeak, der eine Halbwertsbreite von etwa 10 eV hat, und auf dessen steigender Flanke $\mu_p > \mu_s$;
- zwischen dem Prepeak und dem bei höherer Energie befindlichen ersten Maximum ist die Absorptionsanisotropie sehr groß, und $\mu_p < \mu_s$;

- unmittelbar nach dem ersten Maximum verschwindet die Anisotropie zunächst, und über das zweite Maximum hinweg in einem 30 eV - Bereich ist $\mu_p > \mu_s$;
- in den EXAFS-Bereich hinein folgen Oszillationen der Differenz $\mu_p - \mu_s$. Dabei nimmt die Amplitude ab und die Breite zu.

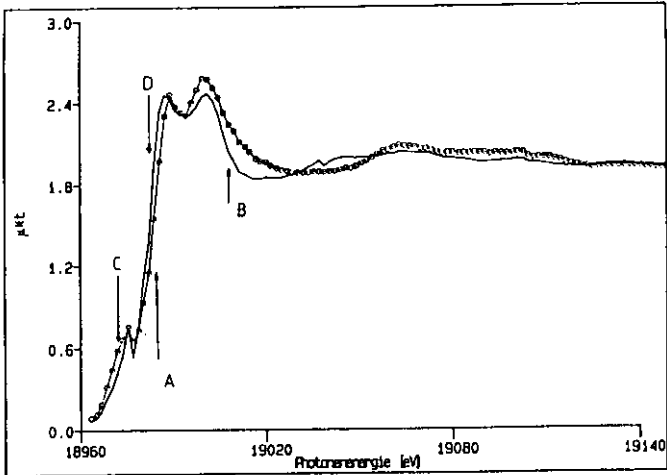


Abb. 36 Röntgenabsorptionsspektren für die Probe TA1:

—○— $c \parallel \epsilon_0$, — $c \perp \epsilon_0$

In Punkt (3) des Meßprogramms sollte bei konstanter Photonenenergie die Abhängigkeit des linearen Absorptionskoeffizienten vom Winkel zwischen der c -Achse und der Hauptpolarisationsrichtung der Synchrotronstrahlung detaillierter untersucht werden. Dazu wurde die Probe in 5° bzw. 10° Schritte um den Röntgenstrahl gedreht. Bei jedem Schritt wurden die Intensitäten I_H^o , I_H^t und F gemessen. Diese als χ -Scan bezeichnete Meßmethode wurde für 26 verschiedene Energien im Bereich 18920 - 19070 eV um die Nb-K-Absorptionskante benutzt.

Die beobachtete Abweichung von der 180° -Periodizität der während eines χ -Scans gewonnenen I_H^t/I_H^o -Werte betrug maximal 9%.

Da kein Hinweis auf eine Abhängigkeit der Transmission von der Händigkeit der Photonenpolarisation vorlag¹⁾, wurden der Energiegradient im monochromatischen Strahl und/oder eine leicht keilförmige Probe als Ursachen für das nicht-zentrosymmetrische Absorptionsbild vermutet. Daher wurde zunächst eine χ -abhängige Korrektur vorgenommen:

$$(\mu t)_{\text{korr.}} = \left(\ln \frac{I_H^0}{I_H^t} \right) / (1 + a_1 \cos \chi + a_2 \sin \chi) \quad (9.2)$$

Dabei wurden a_1 , a_2 so bestimmt, daß $\mu t_{\text{korr.}}$ möglichst nahe an eine n -Periodizität kam.

Für jeden Datensatz i ($i = 1, \dots, 26$) wurde das Modell

$$\mu_i(\chi) = \mu_{oi} + \mu_{di} \cos^2(\chi + \alpha_i) \quad (9.3)$$

an die korrigierten Werte angepaßt.

Die Verfeinerung erfolgte mit der nicht-linearen Optimierungsprozedur von Davidon, Fletcher und Powell /D2/. Sie lieferte den isotropen Anteil μ_{oi} , die Amplitude des anisotropen ("dipolaren") Anteils μ_{di} und den Winkel α_i zwischen der Polarisationsrichtung der Hauptkomponente der Synchrotronstrahlung und der c -Achse der Probe für die Anfangsstellung $\chi = 0$.

Aus der Zählstatistik wurde die relative Standardabweichung der Transmission berechnet. Sie betrug bei allen Datensätzen weniger als 0,4%.

1) Testmessungen erfolgten bei verschiedenen Höhenstellungen des Zwei-Achsen-Diffraktometers um Synchrotronstrahlung zu benutzen, die entweder oberhalb oder unterhalb der Elektronenlaufbahnebene abgestrahlt war.

Der Grad der Übereinstimmung zwischen jedem Datensatz und dem verfeinerten Modell wurde durch den R-Faktor

$$R = \frac{\sum_j \{ \mu_j^{\text{korrr.}} - \mu(\chi_j) \}}{\sum_j \mu_j^{\text{korrr.}}} \quad (9.4)$$

bestimmt.

Die resultierenden R-Werte waren sämtlich kleiner als 1,5%.

Für die Darstellung der Ergebnisse wurde die prozentuelle Abweichung des linearen Absorptionskoeffizienten vom isotropen Anteil

$$\frac{\Delta\mu}{\mu_0}(\chi) = \frac{\mu(\chi) - \mu_0}{\mu_0} \cdot 100 \quad (9.5)$$

sowohl für die experimentell bestimmten Werte als auch für die nach Gl. (9.4) gewonnenen $\mu(\chi)$ -Kurven berechnet und in Polarkoordinaten ($\Delta\mu/\mu_0, \chi$) aufgetragen. Dadurch gewinnt man ein besseres Bild über die erreichte Meßgenauigkeit und die Energieabhängigkeit der Röntgenabsorption. Die Lage der Symmetrieachsen der $\Delta\mu/\mu_0(\chi)$ -Kurven bezüglich der $\chi = 0^\circ$ -Gerade beschreibt die Neigung der Elektronenlaufbahn im Fächer G des Speicherringes DORIS II während der Messung.

So wurde beobachtet, daß:

- bei Energien im Bereich des Prepeaks der Nb-K-Absorptionskante die dipolare Komponente μ_d Werte bis zu 42% des isotropen Anteils von μ erreichte (Abb. 37 und 38);
- im Einklang mit der Existenz der einzigartigen Symmetrieachse des LiNbO_3 -Kristalls die längste Hauptachse der Absorptionsindikatritz nur parallel oder senkrecht zur c-Achse liegt;
- bei der Durchstimmung der Photonenenergie in einigen engen Energiebereichen (etwa 10 eV) jedesmal die Anisotropie verschwindet, um in orthogonaler Richtung neu aufzutreten (Abb. 39 - 42).

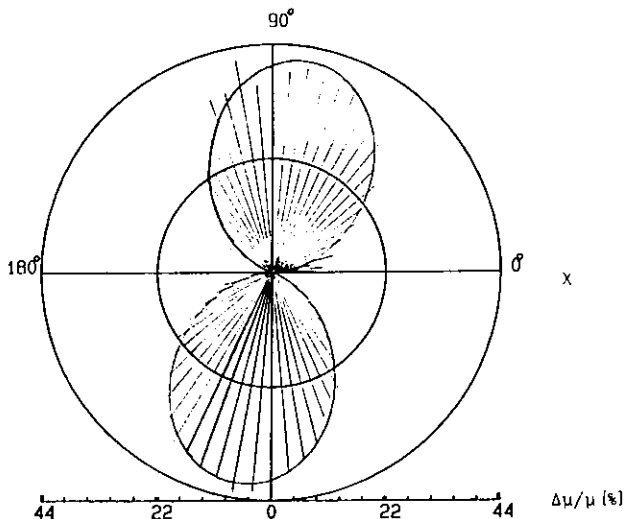


Abb. 37 $\Delta\mu/\mu_0$ als Funktion des χ -Winkels zwischen der c-Achse und der Horizontalebene gemessen im Punkt A des Absorptionsspektrums (Abb. 36)

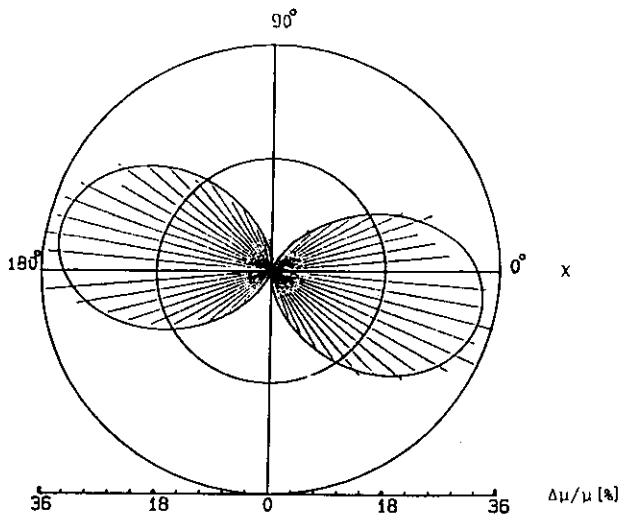


Abb. 38 $\Delta\mu/\mu_0$ als Funktion des χ -Winkels zwischen der c-Achse und der Horizontalebene gemessen im Punkt B des Absorptionsspektrums (Abb. 36)

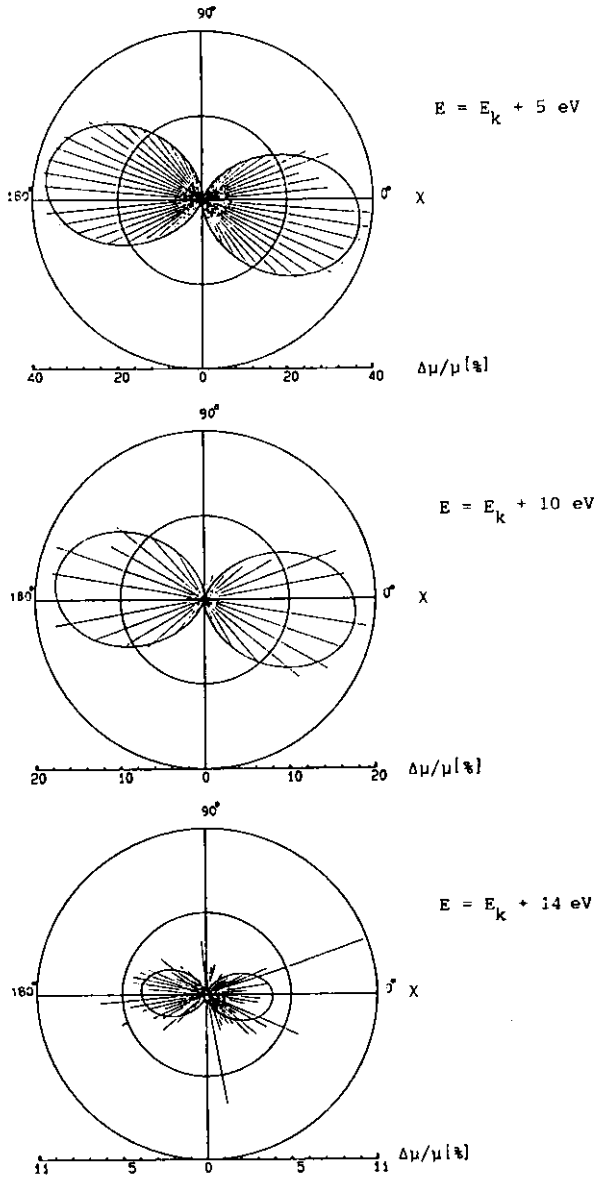


Abb. 39 Erste Übergangphase zwischen orthogonalen dipolartigen Anregungen: die Absorptionsanisotropie $\Delta\mu/\mu$ nimmt ab

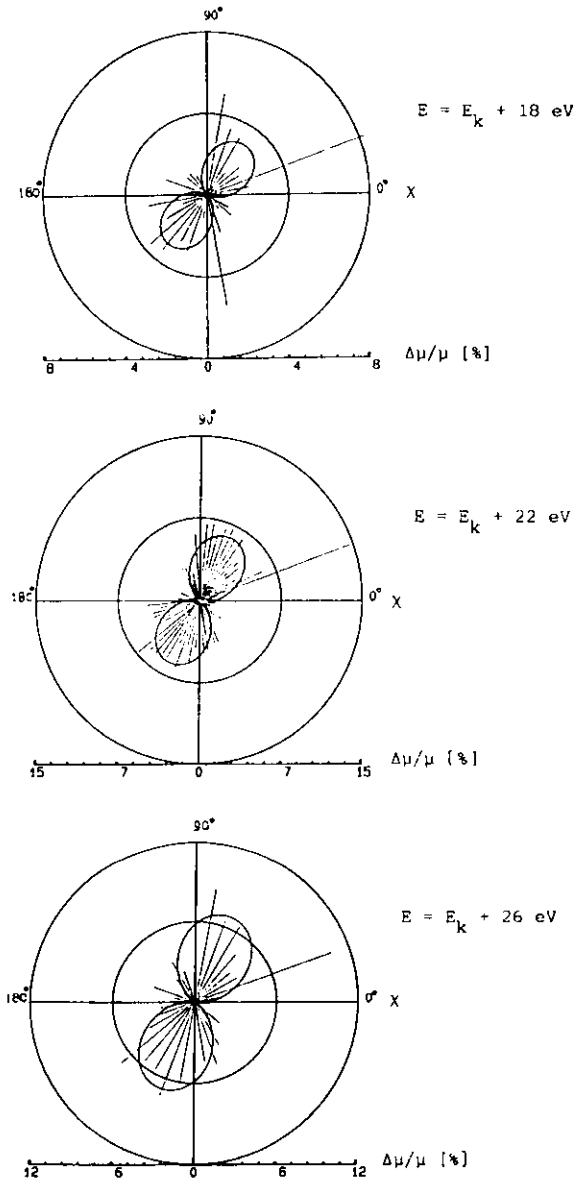


Abb. 40 Zweite Übergangsphase zwischen orthogonalen dipolartigen Anregungen: die Absorptionsanisotropie $\Delta\mu/\mu$ nimmt zu

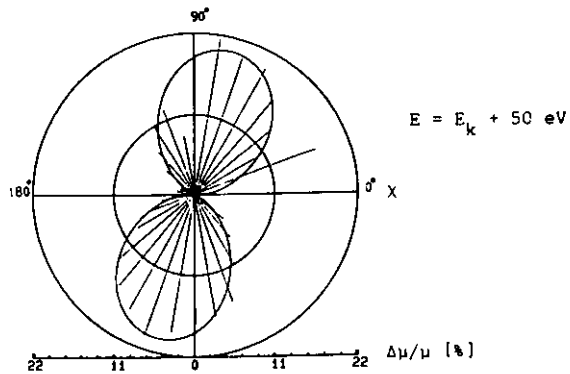
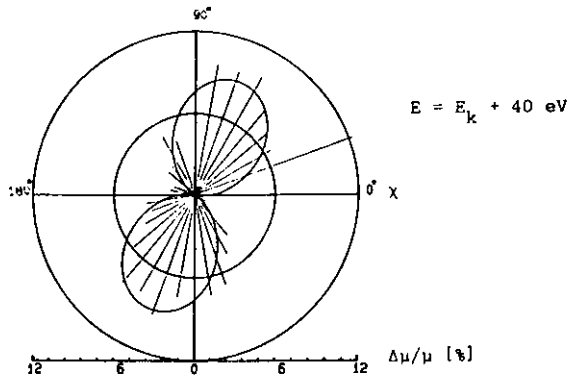
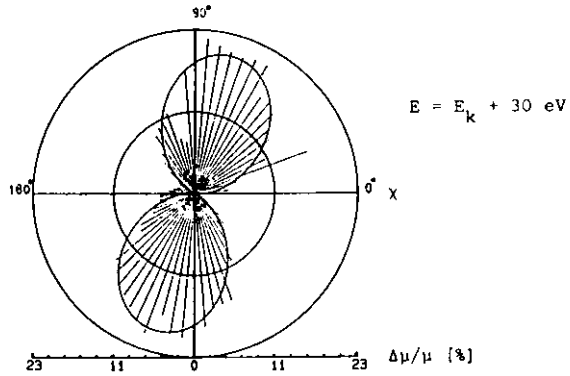


Abb. 41 Dritte Übergangsphase zwischen orthogonalen dipolartigen Anregungen: die Absorptionsanisotropie $\Delta\mu/\mu$ nimmt ab

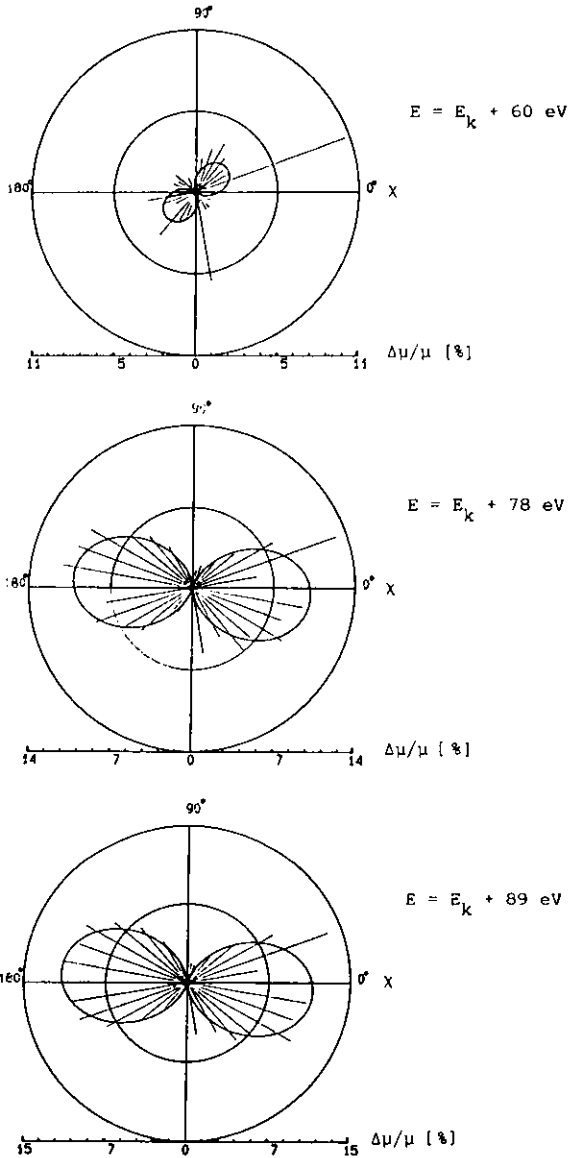


Abb. 42 Vierte Übergangphase zwischen orthogonalen dipolartigen Anregungen: die Absorptionsanisotropie $\parallel c$ nimmt zu

Die gleichzeitig mit den Transmissionsdaten gewonnenen Fluoreszenzdaten zeigen erwartungsgemäß eine χ -Abhängigkeit, die der des linearen Absorptionskoeffizienten entspricht (Abb. 43 und 44). Das Modell (9.3) wurde auch an diese Daten angepaßt, obwohl der Ge-Festkörperzähler die K_{α} -Fluoreszenz und die Raman-resonante Streuung nicht auflösen konnte.

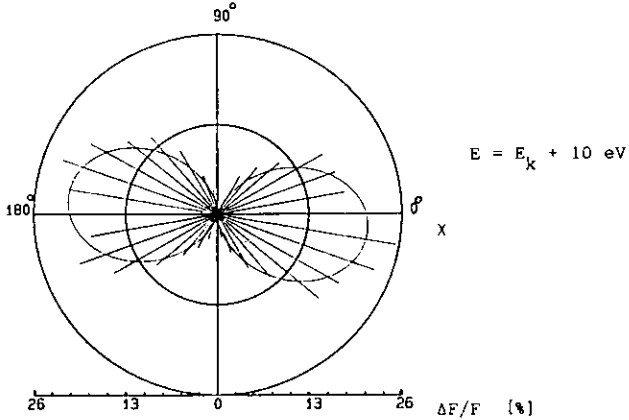


Abb. 43 $\Delta F/F_0$ als Funktion des χ -Winkels zwischen der c-Achse und der Horizontalebene gemessen im Punkt C des Absorptionsspektrums

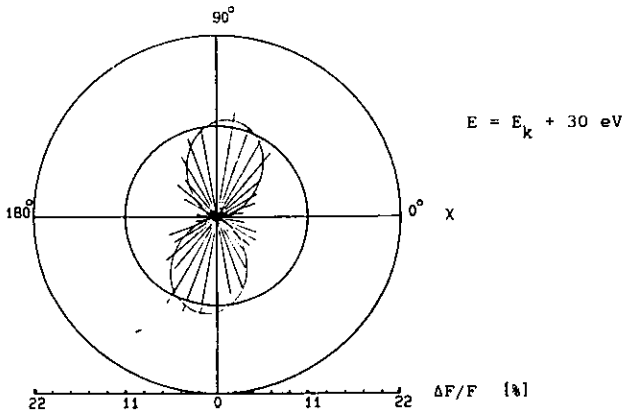


Abb. 44 $\Delta F/F_0$ als Funktion des χ -Winkels zwischen der c-Achse und der Horizontalebene gemessen im Punkt D des Absorptionsspektrums

Zur Klärung der Fragen:

a) ist die Absorptionsanisotropie weit unterhalb der Kante vernachlässigbar?

und

b) ist die Transmission entlang der c-Achse anisotrop?

wurden ergänzende Messungen durchgeführt.

Zu a) konnte bei Energien um etwa 2 KeV unterhalb der Nb-Absorptionskante innerhalb der experimentellen Fehlergrenze keine χ -Abhängigkeit der Transmission festgestellt werden.

Zu b) wurde der Punkt (3) des Meßprogramms mit der senkrecht zur c-Achse geschnittenen Probe TA2 wiederholt. Die χ -Scans wurden bei den gleichen Energien wie an der Probe TA1 durchgeführt, aber keine signifikante Anisotropie der Transmission konnte beobachtet werden.

Die Ergebnisse dieser ergänzenden Messungen entsprechen den in § 2.4. formulierten Hypothesen, wonach der Deformationstensor zur Beschreibung der Anisotropie der anomalen Dispersion kompatibel mit der Punktsymmetrie der Atomlage sein und weit unterhalb der Absorptionskante gegen I gehen soll.

9.2.2. Interpretation

Die Ergebnisse der Transmissionsmessungen an den Proben TA1 und TA2 liefern eine erste vollständige dreidimensionale Beschreibung der Röntgen-Absorptionsindikatrix eines Kristalls beim Übergang über eine Absorptionskante.

Das im § 2.3.1. eingeführte Tensor-Modell für die anomale Dispersion kann die Beobachtungen erklären. Dabei wird der symmetrische Anteil des Deformationstensors \hat{D} entsprechend der Punktsymmetrie der Niob-Atomlage im hexagonalen System die Form

$$\overset{s}{\hat{D}}(\omega) = \begin{pmatrix} D_{11}(\omega) & D_{11}(\omega)/2 & 0 \\ D_{11}(\omega)/2 & D_{11}(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & D_{33}(\omega) \end{pmatrix} \quad (9.6)$$

haben.

Unter Berücksichtigung der Kristallorientierung im Laborsystem (Abb. 45) und für ϵ_0 reell folgt aus (2.42)

$$\mu(\omega, \chi) = \frac{4\pi N e^2}{m c \omega} f''(\omega) [\epsilon_0 \cdot \hat{R}(-\chi) \overset{s}{\hat{D}}(\omega) \hat{R}(\chi) \epsilon_0] \quad (9.7)$$

mit

$$\hat{R}(\chi) = \begin{pmatrix} \cos \chi & 0 & \sin \chi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \chi & 0 & \cos \chi \end{pmatrix}.$$

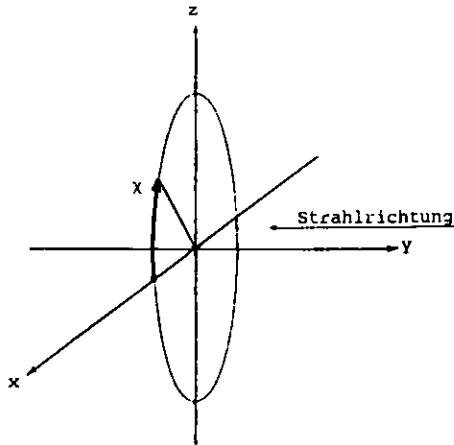


Abb. 45 Koordinatensystem des Labors für Transmissionsmessungen

Wird allein die horizontal polarisierte Komponente beobachtet, $\epsilon_0 = (1, 0, 0)$, so gilt wegen (9.6) und (9.7)

$$\mu(\omega, \chi) = \frac{4\pi N e^2}{m c \omega} f''(\omega) [D_{11}(\omega) \cos^2 \chi + D_{33}(\omega) \sin^2 \chi] \quad (9.8).$$

Vergleicht man die Gleichungen (9.3) und (9.8) für eine gegebene Frequenz ω_i , dann ist der isotrope Absorptionskoeffizient

$$\mu_{o_i} = \frac{4\pi N e^2}{mc\omega_i} f''(\omega_i) D_{33}(\omega_i) \quad (9.9)$$

und der dipolare Absorptionskoeffizient

$$\mu_{d_i} = \frac{4\pi N e^2}{mc\omega_i} f''(\omega_i) [D_{11}(\omega_i) - D_{33}(\omega_i)] \quad (9.10).$$

Für die im Punkt A des Absorptionsspektrums beobachtete Anisotropie, $\Delta\mu/\mu_o = 42\%$ (Abb. 38), resultiert nach (9.8) und (9.9) ein Verhältnis

$$\frac{D_{33}(\omega_A)}{D_{11}(\omega_A)} = 0.704 \quad (9.11)$$

sodaß der Deformationstensor

$$\hat{D}^S(\omega_A) = \begin{pmatrix} 1 & 0,5 & 0 \\ 0,5 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0,704 \end{pmatrix} \quad (9.12)$$

ein entlang der c-Achse zusammengedrücktes Rotationsellipsoid darstellt.

9.3. Messungen mit ϵ i ϵ_0

9.3.1. Weiterentwicklung des Experimentaufbaus: die Beziehung zur Kristalloptik

Die Beobachtung von Röntgen-Dichroismus bei einigen Einkristallen wurde in der Literatur in Zusammenhang mit der Doppelbrechung gebracht /T2, T4/, obwohl es lediglich indirekte Beweise für eine Anisotropie des Realteils des Brechungsindex gab. Allein die interferometrischen Messungen /B2/ haben diese Anisotropie unmittelbar bestimmt; dabei wurde jedoch nicht nach weiteren Auswirkungen der Doppelbrechung gesucht.

Ein übliches Experiment der Kristalloptik wäre zum Beispiel:

Ein optisch einachsiger Kristall, der plan-parallel zur optischen Achse geschnitten ist, liefert auf dem Polarisationsmikroskop Interferenzerscheinungen. Diese beruhen auf den unterschiedlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der parallel und senkrecht zur optischen Achse polarisierten Lichtwellen. Für nicht absorbierende Kristalle kann aus dem Quotient von minimaler und maximaler Transmission bei gekreuzten Nikols die Differenz zwischen ordentlichem und außerordentlichem Brechungsindex bestimmt werden.

In Analogie zu dieser Beobachtungstechnik wurde eine Weiterentwicklung des experimentellen Aufbaus für Transmissionsmessungen (§ 9.1) am Zwei-Achsen-Diffraktometer realisiert (Abb. 46).

Hinter der Streufolie S2 wurde zusätzlich ein parallel zur (111)-Ebene geschnittener Ge-Einkristall (A) auf einer vertikalen Feinachse (Auflösung 10^{-4} Winkelgrad) montiert.

Dieser Analysatorkristall (A) mit d_{111}^* in der Horizontalebene erlaubte horizontale Reflexion des transmittierten Strahls. Bei einer Photonenenergie von 18777 eV (209 eV unterhalb der Nb-K-Kante) beträgt der Streuwinkel 2θ des Reflexes (777) für den Ge-Einkristall exakt 90° . Es ist daher möglich, im Energiebereich 18,5 - 19,1 KeV ($\cos^2 2\theta < 0,0012$) praktisch ausschließlich die vertikal polarisierten Photonen durch den

Analysatorkristall reflektieren zu lassen, und somit die Intensität der vertikal polarisierten Komponente der durchgelassenen Strahlung, I_V^t , mit hoher Energieauflösung (1,3 eV, oder besser bei 19 KeV) zu messen. Ein Szintillationszähler (DV) registrierte die Intensität des abgelenkten Strahls.

Der Vergleich der Meßanordnung (Abb. 46) mit dem Prinzip des optischen Polarisationsmikroskops (Abb. 47) verdeutlicht die unmittelbare Analogie /K4/.

Das Synchrotron und der Monochromator entsprechen dem Polarisator. Der Analysator des Polarisationsmikroskops und der Analysatorkristall des Experimentaufbaus üben dieselbe Funktion aus: nur eine lineare Komponente der transmittierten elektromagnetischen Welle wird durchgelassen bzw. reflektiert. Dem Objektisch des Polarisationsmikroskops entspricht im Röntgen-Experimentaufbau der χ -Drehkreis.

Die gegenüber dem vorausgegangenen Absorptionsexperiment weiterentwickelte Meßanordnung erlaubte es daher, nun Röntgeninterferenzerscheinungen an Kristallplättchen in Analogie zur Kristalloptik zu untersuchen:

Die Messung von I_V^t entspricht der optischen Untersuchung bei "gekreuzten Nikols", die Messung von I_H^t der bei "parallelen Nikols".

Um eine möglichst genaue Montage der Probe senkrecht zur χ -Achse zu erzielen, wurde auf dem χ -Drehkreis eine Transjustierung (Fa. OWIS) angebracht. Die auf zylindrische Fassungen geklebten Kristallplättchen waren damit um bis zu $\pm 7^\circ$ um eine vertikale bzw. horizontale Achse verkippbar, sodaß mittels Reflexion eines Laserstrahls an der Probenoberfläche Probennormale und χ -Drehachse in Deckung gebracht werden konnten. Zusätzliche x-y-z-Feinverstellungen des gesamten χ -Drehkreises erlaubten schließlich eine genaue Justierung der Probe im Röntgenstrahl.

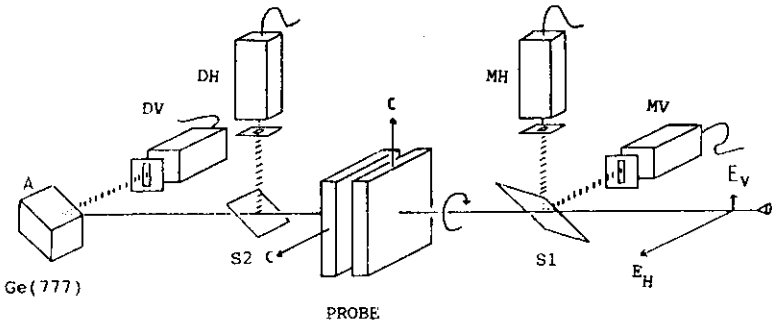


Abb. 46 Erweiterter Experimentaufbau für Transmissionsmessungen

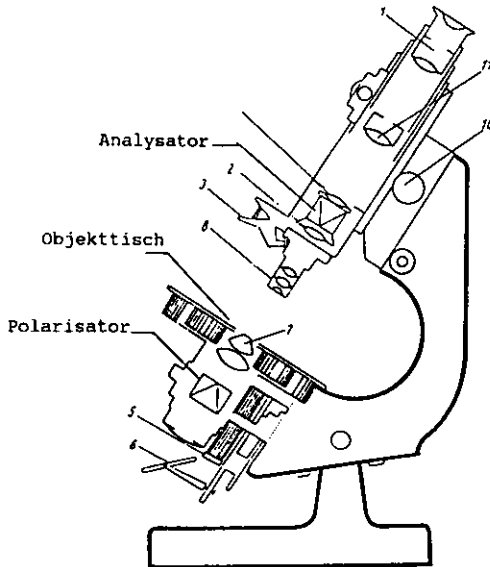


Abb. 47 Polarisationsmikroskop (Schema nach /K5/)

9.3.2. Datensammlung

Die simultane Messung der Transmission der horizontal bzw. vertikal polarisierten Strahlung bei gegebener Energie erfolgte an den Proben TF1, TF2, TF3 und TF4. Für 34 Energien im Bereich von etwa 10 eV unterhalb bis 35 eV oberhalb der Niob-K-Absorptionskante wurde jeweils folgendes Meßprogramm abgewickelt:

- (i) Einstellung der Energie E_i am Monochromator
- (ii) Feinjustierung des Analysatorkristalls auf das Maximum seiner Rocking-Kurve
- (iii) Durchführung von χ -Scans.

Im Schritt (iii) wurde die Datensammlung wiederholt, um die Zählstatistik bei minimaler Auswirkung durch zeitabhängige Störungen (Polarisations- und Energieänderungen) zu verbessern.

Über den gesamten Energiebereich erfolgten die Messungen an einer Probe aus den Kristallplättchen TF1, TF2 und TF3 mit paralleler Anordnung der c-Achsen.

Dabei wurden in Primärstrahlrichtung folgende Interferenzerscheinungen beobachtet:

- 1) für die I_H^t -Komponente, die einer Betrachtung der Probe unter parallelen Nikols entspricht, konnte die χ -Abhängigkeit aus Modell (9.3) bestätigt werden;
- 2) für die I_V^t -Komponente, die einer Betrachtung der Probe unter gekreuzten Nikols entspricht, zeigte die χ -Abhängigkeit zwei Paare von Transmissionsmaxima, die in Abhängigkeit mit der Energie sehr unterschiedliche Höhen aufweisen. Dabei bildeten sich in Richtung zunehmender Energie zunächst zwei Maxima bei etwa $\chi = 135^\circ$ bzw. 315° , dann verschwanden sie und gleichzeitig traten zwei Maxima bei $\chi = 45^\circ$ bzw. 225° auf. Später erreichte das erste Maximapaar die Höhe des zweiten Maximapaares, um dann auf der stark absorbierenden Seite alleine die Form der $I_V^t(\chi)$ -Kurve zu bestimmen (Abb. 48).

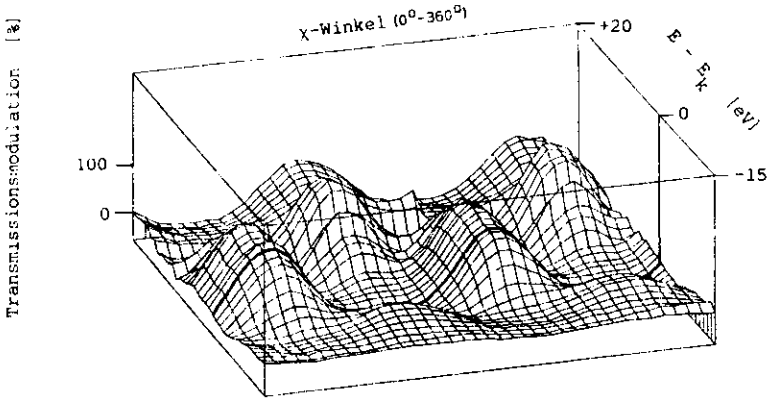


Abb. 48 Prozentuale Abweichung der normierten Transmissionsdaten $I_V^t(\chi)$ vom Mittelwert des entsprechenden χ -Scans dargestellt über dem zweidimensionalen Feld (χ, E)
 $E_K = 18986 \text{ eV}$

Bei einigen Energien wurden ergänzende χ -Scans durchgeführt, um die Ursache der Interferenzerscheinungen sowie ihre Abhängigkeit von der Probendicke näher zu untersuchen:

- an einer Probe aus zwei Kristallplättchen TF1 und TF2 mit senkrecht zueinander stehenden c-Achsen
- an der Probe TF1, an einer Probe aus parallelen Kristallplättchen TF1,2,3 und an einer Probe aus parallelen Kristallplättchen TF1,2,3,4.

Dabei wurde festgestellt, daß:

- die Interferenzerscheinungen für zwei senkrecht zueinander stehende Kristallplättchen verschwinden (Abb. 49)

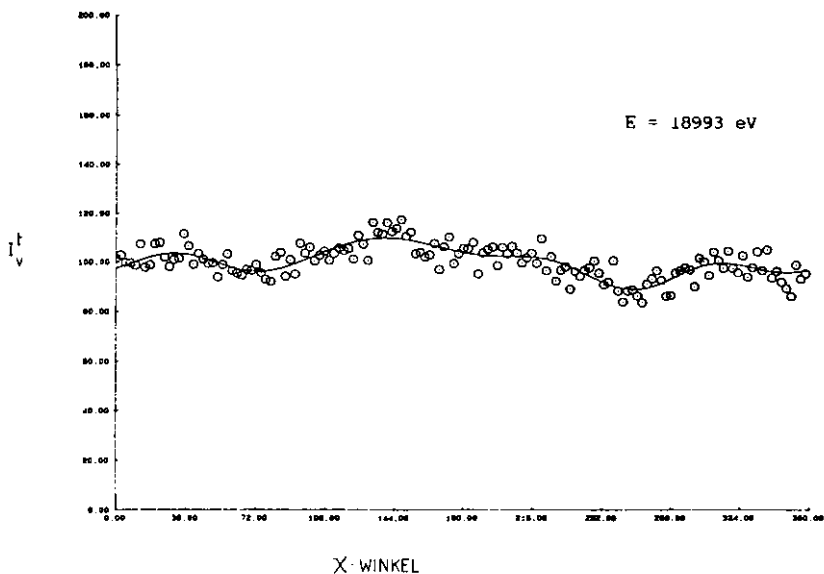


Abb. 49 Normierte Intensität der durchgelassenen Strahlung vertikaler Polarisation als Funktion von χ für zwei Kristallplättchen mit senkrecht zueinander stehenden c-Achsen

- die Amplitude der Oszillation von $I_v^t(\chi)$ bezogen auf den Mittelwert der durchgelassenen Intensität mit der Probendicke zunimmt (Abb. 50 und 51)

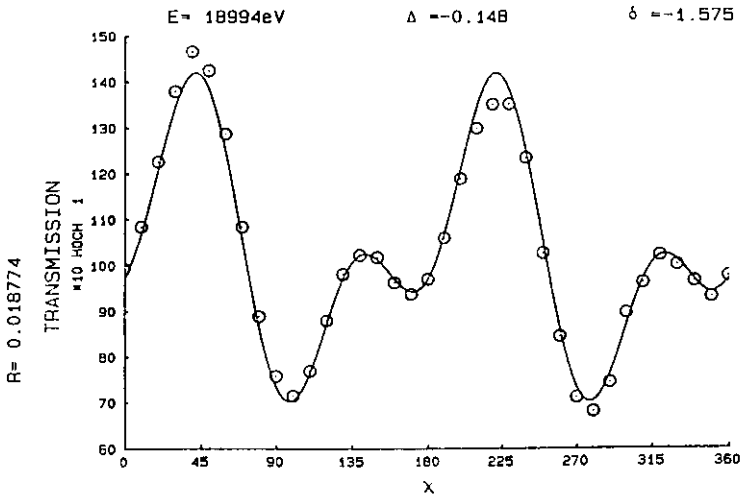


Abb. 50 Normierte Intensität der durchgelassenen Strahlung vertikaler Polarisation als Funktion von χ für ein Kristallplättchen TF1

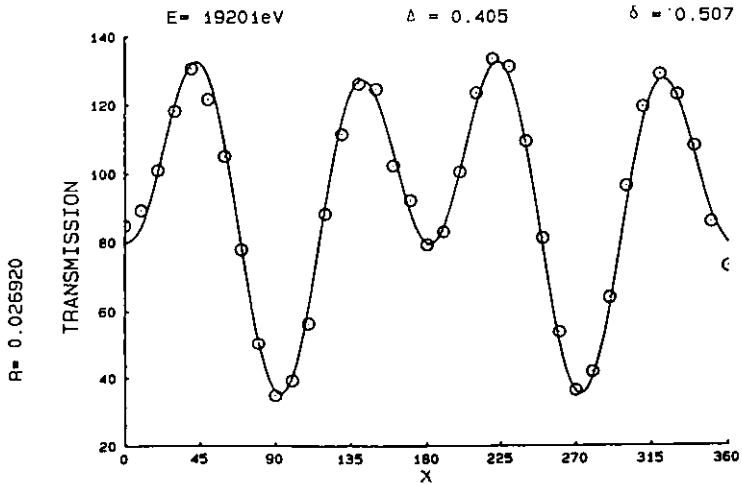


Abb. 51 Normierte Intensität der durchgelassenen Strahlung vertikaler Polarisation als Funktion von χ für drei parallel zueinander stehende Kristallplättchen TF1, TF2, TF3

Ein Nebeneffekt bei sehr hoher Absorption (4 Kristallplättchen) sei erwähnt: die zu erwartenden zählstatistischen Schwankungen sollten den Transmissionsoszillationen ein entsprechendes Rauschen aufprägen. Obwohl indes die Anzahl der "pro-step" registrierten Photonen zwischen 160 und 1200 betrug, war die resultierende normierte Intensität $I_V^t(\chi)$ eine glatte Kurve (Abb. 52).

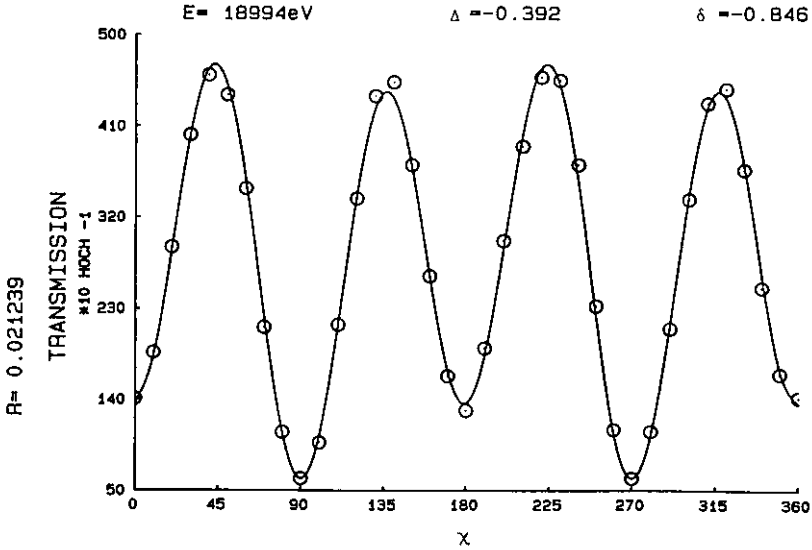


Abb. 52 Normierte Intensität der durchgelassenen Strahlung vertikaler Polarisation als Funktion von χ für vier parallel zueinander stehende Kristallplättchen TF1, TF2, TF3, TF4

9.3.3. Modellvorstellung

Die Analogie des experimentellen Aufbaus mit dem Polarisationsmikroskop und die beobachtete χ -Abhängigkeit der vertikal polarisierten Komponente der durchgelassenen Strahlung $I_V^t(\chi)$ legen eine Analyse der Meßergebnisse im Rahmen der klassischen Kristalloptik nahe.

Daher wurde zur Auswertung der an den anisotrop absorbierenden Kristallplättchen gemessenen Interferenzerscheinungen das folgende Modell unter Verwendung der Jones-Darstellung /S7/ aufgestellt. Diese erlaubt sowohl eine einfache algebraische Beschreibung der polarisierten Strahlung als auch eine klare Behandlung der Phasenbeziehungen zwischen den elektromagnetischen Wellen.

Der Jones-Vektor ist ein zweikomponentiger Spaltenvektor, der Polarisationszustand und Amplitude einer ebenen Welle durch

$$V_0 = \begin{pmatrix} A_x \exp(i\alpha_x) \\ A_z \exp(i\alpha_z) \end{pmatrix} \quad (9.13)$$

darstellt. Die Intensität der Strahlung ist demnach

$$I = A_x^2 + A_z^2 \quad (9.14)$$

Phasenverschiebende, abschwächende und polarisierende Elemente, die auf den Strahl wirken, werden durch entsprechende 2×2 Matrizen dargestellt. Die Auswirkung einer Kombination von optischen Elementen auf V_0 wird dann durch Multiplikation der entsprechenden Matrixprodukte mit dem Jones-Vektor der einfallenden Welle berechnet.

Die Jones-Matrix für eine isotrop absorbierende Platte ist

$$M_0 = \begin{pmatrix} w & 0 \\ 0 & w \end{pmatrix} \quad (9.15)$$

mit $|w|^2$ - Abschwächungsfaktor.

Im eigenen Koordinatensystem würde eine aus einem einachsigen Kristall parallel zur optischen Achse geschnittene Platte

- die Amplitude der parallel zur optischen Achse polarisierten Komponente durch den Faktor

$$w_1 = \exp(ik_p \cdot y_0) \quad (9.16)$$

und

- die Amplitude der senkrecht zur optischen Achse polarisierten Komponente durch den Faktor

$$w_2 = \exp(ik_s \cdot y_0) \quad (9.17)$$

ändern.

Die Wellenvektoren \mathbf{k}_p und \mathbf{k}_s in der Probe können mit Hilfe der reellen Brechungsindizes n_p, n_s und der linearen Absorptionskoeffizienten μ_p, μ_s dargestellt werden, sodaß aus (9.16) und (9.17)

$$w_1 = \exp(-\mu_p y_o / 2 + \frac{2\pi i}{\lambda} n_p y_o) \quad (9.18)$$

$$w_2 = \exp(-\mu_s y_o / 2 + \frac{2\pi i}{\lambda} n_s y_o)$$

resultieren.

Die Jones-Matrix für eine dichroitische und doppelbrechende Platte ist dann im Kristallsystem

$$M_k = \begin{pmatrix} w_1 & 0 \\ 0 & w_2 \end{pmatrix} \quad (9.19).$$

und die Rücktransformation ins Laborsystem erfolgt durch Multiplikation mit der zweidimensionalen Rotationsmatrix \tilde{R} :

$$M = \tilde{R}^T M_k \tilde{R} \quad (9.20)$$

wobei

$$\tilde{R} = \begin{pmatrix} \cos \chi & \sin \chi \\ -\sin \chi & \cos \chi \end{pmatrix} \quad (9.21)$$

Die resultierende Jones-Matrix

$$M = \begin{pmatrix} w_1 \cos^2 \chi + w_2 \sin^2 \chi & (w_1 - w_2) \sin \chi \cos \chi \\ (w_1 - w_2) \sin \chi \cos \chi & w_1 \sin^2 \chi + w_2 \cos^2 \chi \end{pmatrix} \quad (9.22)$$

kann schließlich durch Einführung von

$$\Delta = \frac{1}{2}(\mu_p - \mu_s) \cdot y_o \quad (9.23)$$

und

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (n_p - n_s) \cdot y_o \quad (9.24)$$

umformuliert werden in:

$$M = w_1 \begin{pmatrix} \cos^2 \chi + e^{(\Delta-i\delta)} \sin^2 \chi & (1 - e^{(\Delta-i\delta)}) \sin \chi \cos \chi \\ (1 - e^{(\Delta-i\delta)}) \sin \chi \cos \chi & \sin^2 \chi + e^{(\Delta-i\delta)} \cos^2 \chi \end{pmatrix} \quad (9.25).$$

Δ beschreibt jetzt den Dichroismus und δ die Doppelbrechung in der Kristallplatte der Dicke y_0 .

Die monochromatische Synchrotronstrahlung ist eine elliptisch polarisierte Welle mit horizontaler Hauptpolarisationsachse, sodaß sie durch den Jones Vektor

$$A_0 \begin{pmatrix} 1 \\ ip \end{pmatrix} \quad (9.26)$$

dargestellt werden kann, wobei $p \geq 0$ mit dem Polarisationsgrad P verknüpft ist

$$P = (1 - p^2)/(1 + p^2) \quad (9.27).$$

Der Röntgenstrahl, der die dichroitische und doppelbrechende Platte durchlaufen hat, besitzt demnach die Amplitude

$$A_t = \begin{pmatrix} A_H \\ A_V \end{pmatrix} = M A_0 \begin{pmatrix} 1 \\ ip \end{pmatrix} \quad (9.28)$$

und die Intensitäten der vertikal und horizontal polarisierten Komponenten sind

$$I_V^t(\chi) = A_0^2 \cdot w_1^2 \left| (1 - e^{(\Delta-i\delta)}) \sin \chi \cos \chi + ip(\sin^2 \chi + e^{(\Delta-i\delta)} \cos^2 \chi) \right|^2 \quad (9.29)$$

$$I_H^t(\chi) = A_0^2 \cdot w_1^2 \left| \cos^2 \chi + e^{(\Delta-i\delta)} \sin^2 \chi + ip(1 - e^{(\Delta-i\delta)}) \sin \chi \cos \chi \right|^2 \quad (9.30).$$

Die hier abgeleiteten Formeln (9.29) und (9.30) beschreiben die Interferenzerscheinungen elliptisch polarisierter Strahlung bei Beobachtung sowohl unter "gekreuzten" als auch unter "parallelen" Nikols.

Die nach (9.29) und (9.30) berechneten $I_V^t(\chi)$ - und $I_H^t(\chi)$ -Kurven zeigen π -Periodizität und je zwei Paare von Minima und Maxima, deren relative Höhen von p , Δ und δ abhängen.

9.3.4. Datenauswertung und Diskussion

An die normalisierten Transmissionsdaten I_V^t und I_H^t wurden bei fester Energie, entsprechend der Gleichungen (9.29) und (9.30), die Funktionen

$$I_V^{\text{cal}}(C, \Delta, \delta, p; \chi) = C |1 - e^{(\Delta - i\delta)} (\frac{1}{2} \sin 2\chi - ip \cos^2 \chi) + ip|^2 \quad (9.31)$$

und

$$I_H^{\text{cal}}(C, \Delta, \delta, p, r; \chi) = Cr |1 - e^{(\Delta - i\delta)} (\frac{1}{2} ip \sin 2\chi - \sin^2 \chi) + 1|^2 \quad (9.32)$$

gleichzeitig angepaßt. Der Parameter r dient zum Ausgleich der unterschiedlichen Nachweiseffizienzen der Detektoren DV und DH.

Die Übereinstimmung des Modells mit den experimentellen Daten wurde anhand von

$$R = \frac{\sum (|I_V^{\text{obs}}(\chi_i) - I_V^{\text{cal}}(\chi_i)| + |I_H^{\text{obs}}(\chi_i) - I_H^{\text{cal}}(\chi_i)|) / r}{\sum (I_V^{\text{cal}}(\chi_i) + I_H^{\text{cal}}(\chi_i)) / r} \quad (9.33)$$

beurteilt.

Die Verfeinerungen erfolgten wieder mit der nicht-linearen Optimierungsprozedur von Davidon-Fletcher-Powell, diesmal mit der CERN-Version /J2/.

Die gute Anpassung des Modells an die gemessenen Daten spiegelt sich in den erzielten R-Werten zwischen 0,013 und 0,052 wieder und kann anhand von Abbildungen 53 - 57 für ausgewählte Energien graphisch beurteilt werden.

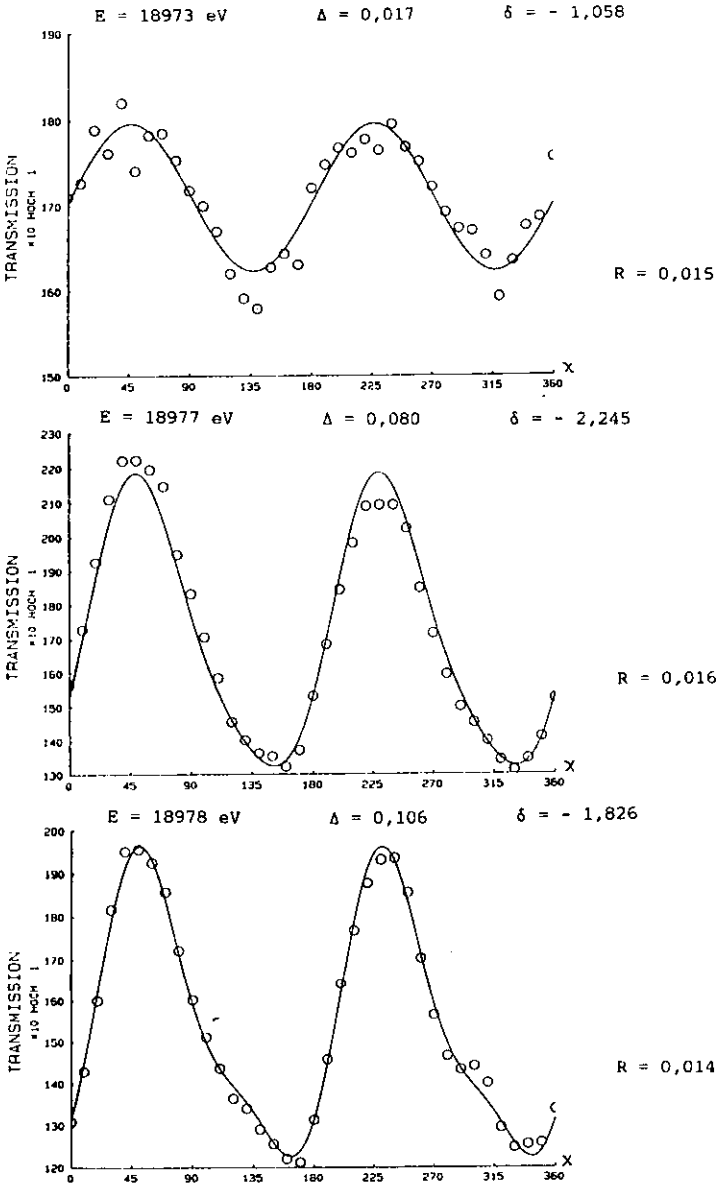


Abb. 53 Normierte Transmissionsdaten $I_V^t(x)$ und angepasste Kurve: erste Übergangsphase

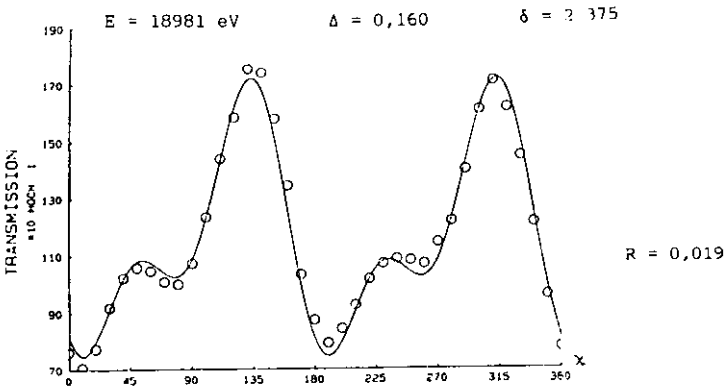
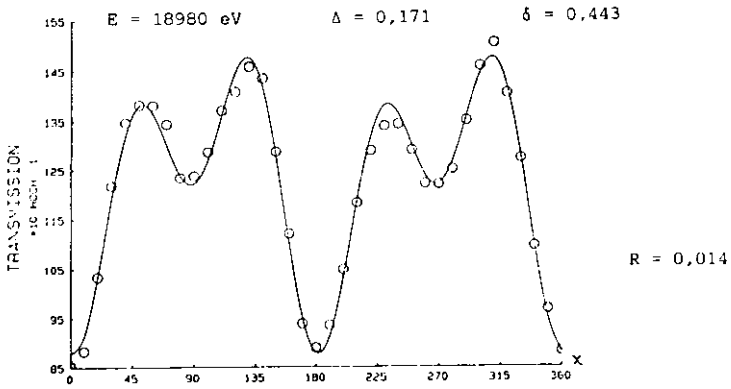
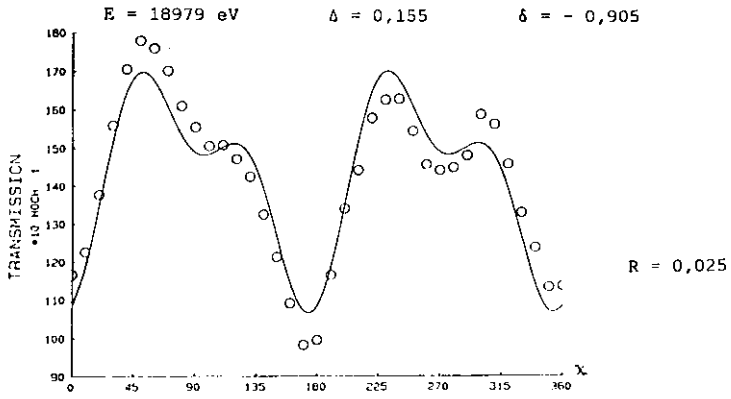


Abb. 54 Normierte Transmissionsdaten $I_V^t(x)$ und angepaßte Kurve: zweite Übergangsphase

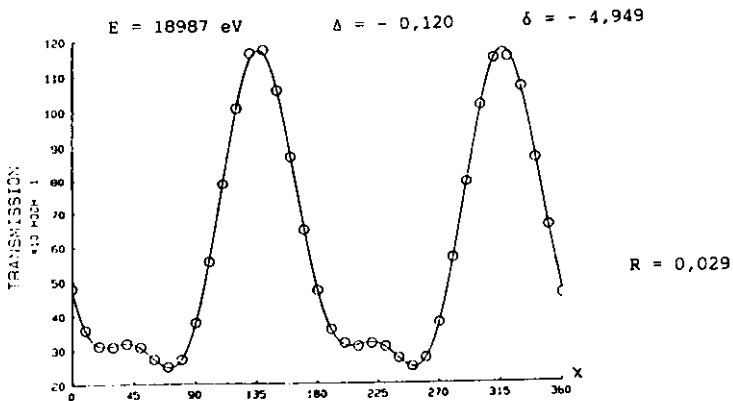
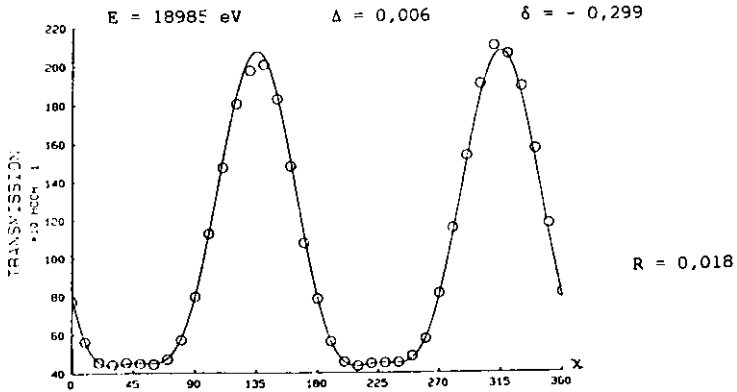
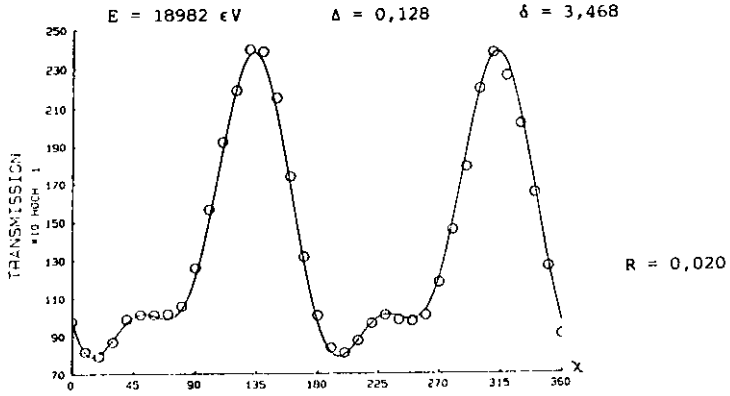


Abb. 55 Normierte Transmissionsdaten $I_V^t(x)$ und angepaßte Kurve:
dritte Übergangsphase

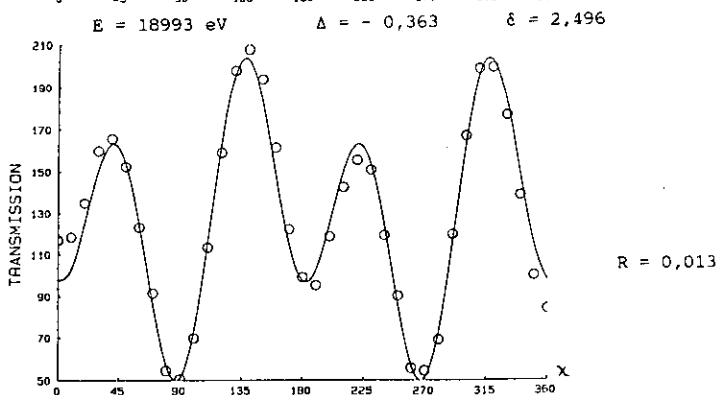
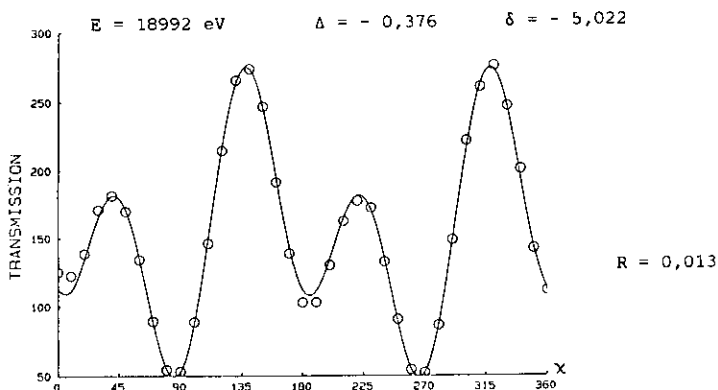
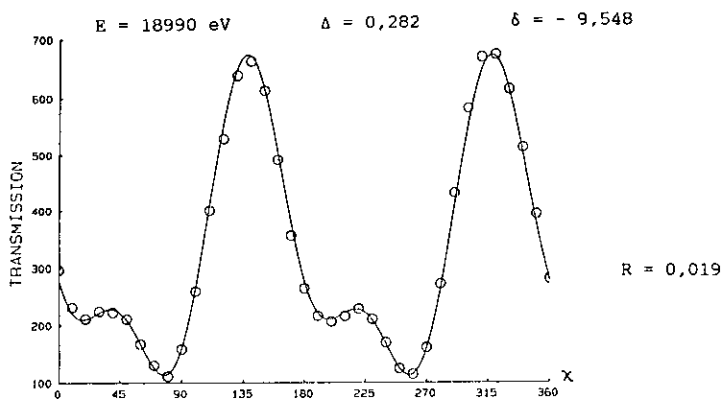


Abb. 56 Normierte Transmissionsdaten $I_V^t(\chi)$ und angepaßte Kurve:
vierte Übergangsphase

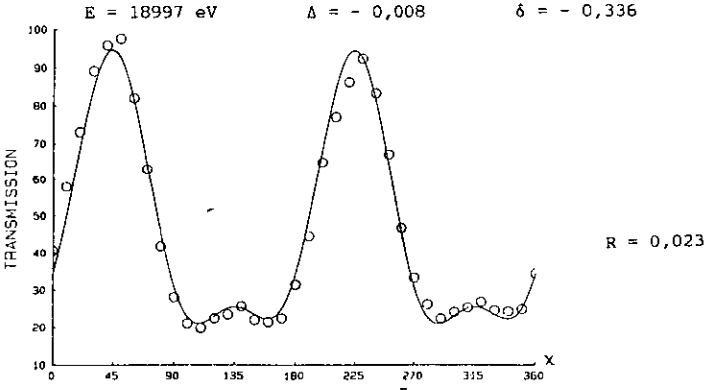
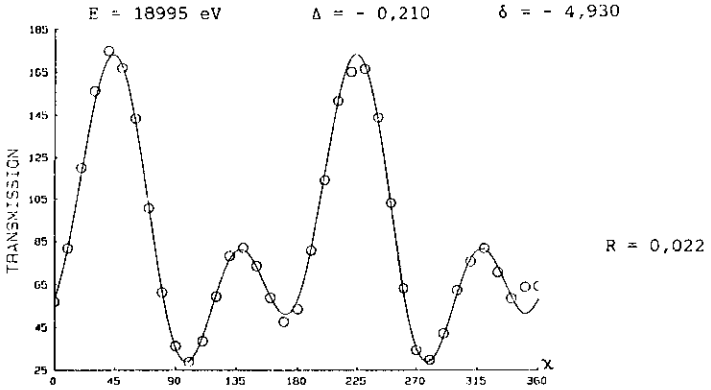
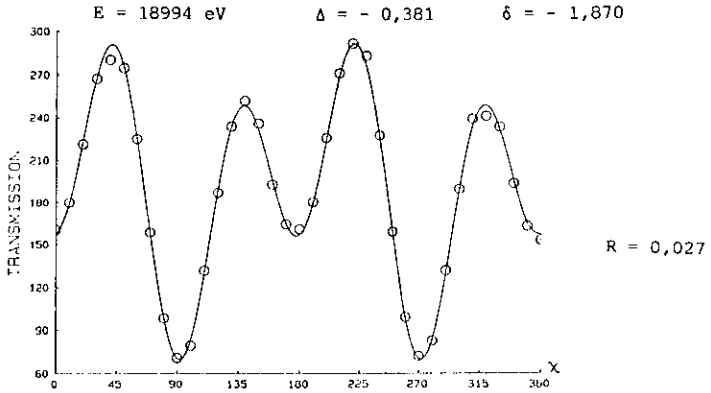


Abb. 57 Normierte Transmissionsdaten $I_V^T(\chi)$ und angepaßte Kurve:
fünfte Übergangsphase

Durch Berechnung der prozentualen Abweichungen der durchgelassenen Intensitäten $I_V^t(\chi)$ vom Mittelwert $\langle I_V^t \rangle$ sind die in Abb. 58 dargestellten Kurven für die nach (9.31) berechneten Daten entstanden. Der Vergleich der Abbildungen 48 und 58 verdeutlicht die gesamte Übereinstimmung der beobachteten und gefitteten Datensätze.

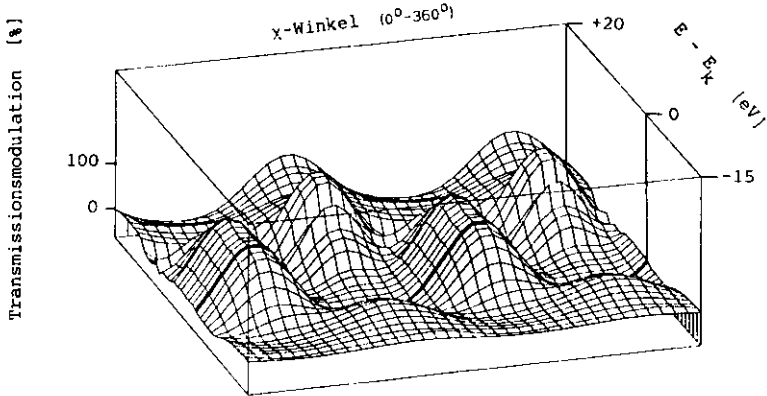


Abb. 58 Prozentuale Abweichung der nach (9.31) berechneten Transmissionsdaten $I_V^{\text{cal}}(\chi)$ vom Mittelwert des entsprechenden χ -Scans dargestellt über dem zweidimensionalen Feld (χ, E) ; $E_k = 18986 \text{ eV}$

Der Energieverlauf von Δ und δ (Abb. 59 und 60) zeigt, daß die verfeinerten Parameter eine physikalische Bedeutung haben, und zwar durch ihre stetige Variation und ihren Einklang mit dem an der TAl-Probe beobachteten Übergang (s. § 9.2). Die Lage der Nb-K-Absorptionskante ($E_k = 18986 \text{ eV}$) wurde entsprechend dem Absorptionsspektrum (siehe Abb. 36) auf dem "Prepeak" festgelegt. Es wird auch ersichtlich, daß die Korrekturterme für die anomale Dispersion f' und f'' , die proportional zu $\delta+2m$ bzw. Δ sind, nicht simultan anisotrop sein müssen, daß Dichroismus ohne Doppelbrechung für eine bestimmte Energie zu beobachten wäre. (Da die Kramers-Kronig Beziehungen Integralformeln sind, erlauben sie einen solchen asynchronen Verlauf von f' und f'' .)

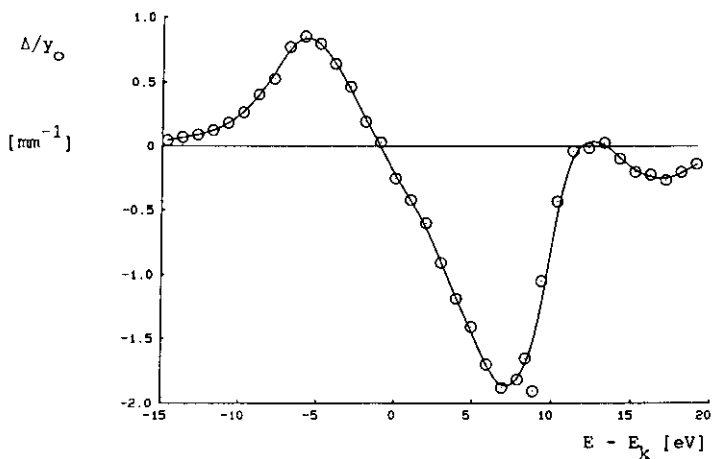


Abb. 59 Energieabhängigkeit des verfeinerten Parameters Δ (Dichroismus); y_0 = Probendicke, $E_k = 18986$ eV

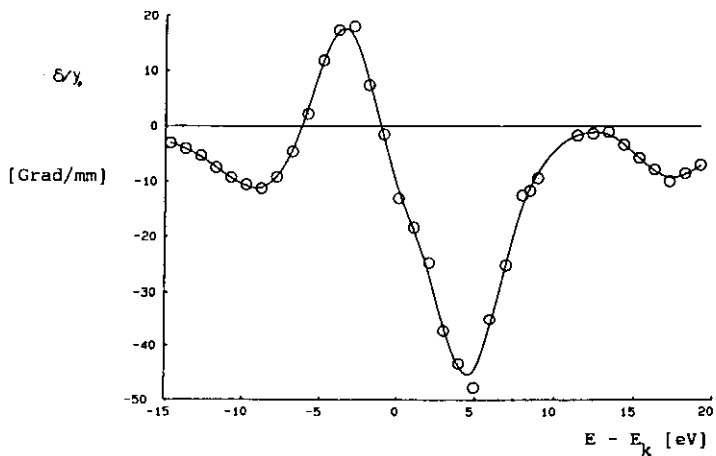


Abb. 60 Energieabhängigkeit des verfeinerten Parameters δ (Doppelbrechung); y_0 = Probendicke, $E_k = 18986$ eV

Durch Umformulierung von Gl. (2.34) resultiert für LiNbO_3

$$n^2(\omega) = 1 + \frac{\lambda^2}{\pi} \cdot \frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{1}{V_z} \sum_j^N \mathbf{A}_j \cdot \mathbf{e}_j^* \cdot f_j(\mathbf{0}, \omega) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_0 \quad (9.34)$$

mit V_z - Volumen der Elementarzelle. Dann gilt näherungsweise an der Niob-K-Absorptionskante

$$|\mu_s - \mu_p| = 12\lambda \frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{1}{V_z} |f_s'' - f_p''| \quad (9.35)$$

und

$$|n_s - n_p| = \frac{3\lambda^2}{\pi} \cdot \frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{1}{V_z} |f_s' - f_p'| \quad (9.36).$$

Werden in (9.35) bzw. (9.36) die verfeinerten Extremwerte des Dichroismus bzw. der Doppelbrechung eingesetzt, dann ergeben sich die Maximalwerte

$$|f_s'' - f_p''| = 0,577(82) \quad (9.37)$$

und

$$|f_s' - f_p'| = 0,100(15) \quad (9.38)$$

bei geschätzten $f_{\text{Nb}}'' = 1,6$ bzw. $f_{\text{Nb}}' = -6,1 / \text{HZ}$.

Aus den $I_V^t(\chi)$ - und $I_H^t(\chi)$ -Kurven kann der Polarisationsgrad der durchgelassenen Strahlung nach

$$P^t(\chi) = \frac{1 - r \cdot I_V^t(\chi) / I_H^t(\chi)}{1 + r \cdot I_V^t(\chi) / I_H^t(\chi)} \quad (9.39)$$

bestimmt werden, wobei r der Quotient der Photonennachweiseffizienz des DV- bzw. DH-Detektors ist. Die $P(\chi)$ -Kurven für zwei Proben verschiedener Dicke sind in den Abbildungen 61 und 62 dargestellt.

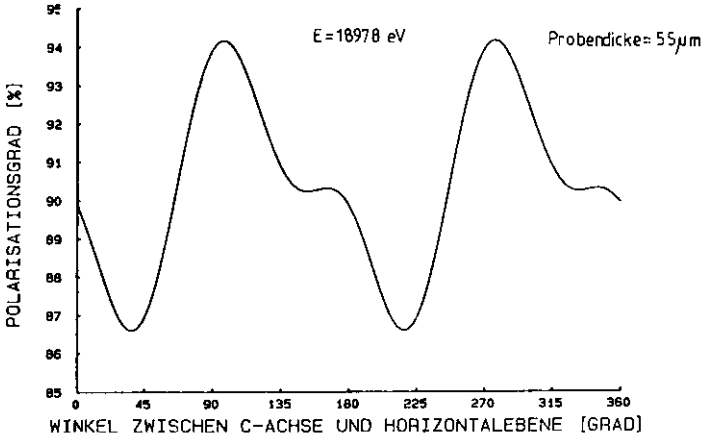


Abb. 61 Polarisationsgrad der durchgelassenen Strahlung als Funktion des χ -Winkels zwischen der c-Achse des LiNbO_3 -Kristalls (TF1) und der Horizontalebene

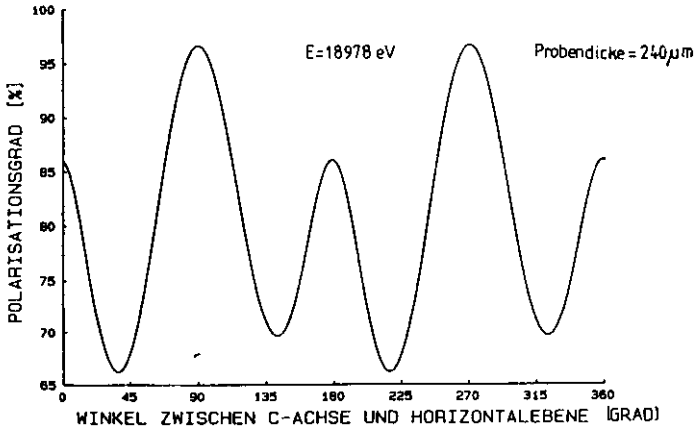


Abb. 62 Polarisationsgrad der durchgelassenen Strahlung als Funktion des χ -Winkels zwischen der c-Achse des LiNbO_3 -Kristalls (Probe = TF1+TF2+TF3+TF4) und der Horizontalebene

Die Abhängigkeit des Polarisationsgrades des transmittierten Röntgenstrahls vom Winkel zwischen der c-Achse des Probenkristalls und der Horizontalebene zeigt, daß im kantennahen Bereich die LiNbO_3 -Probe als elliptischer Polarisator fungiert, d.h. ein Anteil der einfallenden Strahlung mit z.B. horizontaler Polarisationsrichtung wird nach Durchlaufen der Kristallplatte mit vertikaler Polarisationsrichtung heraustreten. Dadurch konnte innerhalb enger Energiebereiche (ohne unzumutbare Intensitätsverluste) der Polarisationsgrad des Röntgenstrahls durch χ -Drehung des LiNbO_3 -Kristallplättchens deutlich variiert werden.

Resümee

Gemäß der entwickelten Modellvorstellung bedeuten die erzielten Ergebnisse eine erste gleichzeitige Beobachtung von Röntgen-Doppelbrechung und Röntgen-Dichroismus an einer Absorptionskante.

Dementsprechend wurde damit auch eine Möglichkeit aufgezeigt, die Anisotropie beider Korrekturterme für die anomale Dispersion in Vorwärtsstreurichtung, $f'(\sigma, \omega)$ und $f''(\sigma, \omega)$, simultan zu bestimmen.

In einem engen Energiebereich an der K-Absorptionskante von Niob bewirkt die Durchstrahlung einer LiNbO_3 -Kristallprobe, die parallel zur c-Achse geschnitten ist, eine Modulation der Polarisation der transmittierten Photonen als Funktion des Winkels zwischen der optischen Achse des Kristalls und der Hauptpolarisationsachse der einfallenden Synchrotronstrahlung.

Die Photonenenergie, bei der Δ und δ simultan das Vorzeichen wechseln ("cross-over"-Energie), ist genau bestimmbar und kann zur Definition der Absorptionskantenlage herangezogen werden.

10. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden am Beispiel von Lithiumniobat, LiNbO_3 , Auswirkungen der anisotropen chemischen Umgebung auf das komplexe Streuvermögen von Niob untersucht.

Die Ergebnisse können wie folgt für den kantenfernen bzw. kantennahen Energiebereich zusammengefaßt werden:

- a) Unter Verwendung von Daten aus eigenen Messungen und aus der Literatur konnte bereits für kantenferne Energien gezeigt werden, daß die üblicherweise zur experimentellen Bestimmung von f'' herangezogenen relativen Bijvoet-Differenzen in LiNbO_3 merklich mit der nicht-zentrosymmetrischen Elektronendichteverteilung korrelieren.

Dieser Sachverhalt kann je nach Struktur bei steigendem Qualitätsanspruch auch für konventionelle Strukturanalysen von Bedeutung sein.

- b) Im Bereich der Nb-K-Absorptionskante bestimmt ein anisotroper, energieresonanter Anteil den Nb-Streufaktor (zusätzlich zu der bekannten bindungsinduzierten, anisotropen Feinstruktur der Elektronendichteverteilung). Die aus den Messergebnissen resultierende Modellvorstellung dieses Anteils verallgemeinert das bisher /T1, D1/ diskutierte symmetrische Tensor-Modell; die anomale Dispersion wird im kantennahen Bereich durch das Produkt zwischen $\Delta f(\omega)$, dem komplexen Korrekturterm, und $\hat{f}(\omega)$, einem komplexen energieabhängigen allgemeinen Tensor 2. Stufe (kompatibel mit der Punktlagesymmetrie), beschrieben. $\hat{f}(\omega)$ kann in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Tensor zerlegt werden.

Im Einklang mit dem von Placzek (s. Gl. (2.26) eingeführten atomaren Streutensor $\hat{S}(\omega)$ wurde experimentell nachgewiesen, daß ein polarer Anteil der anomalen Dispersion von Niob existiert. Diese Eigenschaft kann formal mit dem zur Beschreibung der optischen Aktivität benutzten Gyrationstensor(vektor) $/P2/$ in Zusammenhang gebracht werden. Der antisymmetrische Anteil von $\hat{D}(\omega)$ macht sich in Transmissionsmessungen nicht bemerkbar, verursacht indes bei Beugungsexperimenten eine Verletzung des Auslöschungsgesetzes für die c-Gleitspiegelebene in der LiNbO_3 -Struktur. Die Beobachtung "verbotener" Reflexe ($h\bar{k}l$), $l = 2n+1$ kann nur durch eine polare Komponente der anomalen Dispersion erklärt werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß infolge einer antisymmetrischen Tensorkomponente von Δf_{Nb} das Friedel'sche Gesetz für die sogenannten "Sauerstoff"-Reflexe ($hk.l$), $l = 2n+1$ im Bereich der Niob-K-Absorptionskante verletzt werden kann. Dies wurde experimentell bestätigt, sodaß sich die Existenz eines polaren Anteils von Δf_{Nb} auch indirekt als nachweisbar erwies.

- c) Die mit einer χ -Scan-Methode durchgeführten Untersuchungen des symmetrischen Anteils des \hat{D} -Tensors führten zur ersten vollständigen dreidimensionalen Beschreibung einer Absorptions-"Indikatrix" im Bereich einer Röntgenabsorptionskante. Dabei wurden energieabhängige Variationen des die Absorptionsanisotropie beschreibenden $\hat{D}(\omega)$ -Tensors beobachtet, die als Übergänge zwischen orthogonalen, dipolartigen Anregungen interpretiert werden können.
- d) Zusätzlich wurden erstmalig gleichzeitig Dichroismus δ und Doppelbrechung A an Kristallplatten in einer dem optischen Polarisationsmikroskop analogen Messanordnung für den Röntgenbereich nachgewiesen. Bei geeigneter Energie konnte eine bis zu 30-prozentige Änderung des Polarisationsgrades der transmittierten Strahlung festgestellt werden. Die energieabhängigen Modulationen der Transmission der horizontal und vertikal polarisierten Strahlkomponenten als Funktion des χ -Winkels

zwischen der c-Achse und der Hauptpolarisationsrichtung der Synchrotronstrahlung können im Rahmen der klassischen Kristalloptik erklärt werden. Die χ -Abhängigkeiten der Intensitäten der durchgelassenen, orthogonal zueinander polarisierten Strahlungskomponenten resultieren aus einer Kombination von Doppelbrechung und Dichroismus. Da δ und Δ proportional f' bzw. f'' sind, konnten durch Anpassung von Modell-Kurven an die Beobachtungen die energieabhängigen Anisotropien von f' und f'' erstmals simultan und direkt bestimmt werden.

(Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden auf 2 AGKr-Tagungen (in Konstanz 1988 und Hannover 1989 vorgestellt bzw. veröffentlicht /P3, K7, P4, K8, P5/.)

11. ANHANG

11.1 Modellrechnungen über den Einfluß bindingsinduzierter Ladungsumverteilung auf relative Bijvoet-Differenzen

Zur Ergänzung wurden Modellrechnungen, basierend auf dem an Literaturdaten angepaßten Multipol-Modell /K4/ für $\lambda = 0,5608 \text{ \AA}$ ($\text{Ag-K}\alpha$: $f' = -0,957$, $f'' = 2,86$) durchgeführt. Die Berechnung der Struktur-faktoren aller 1958 einzigartigen Reflexe bis $\sin \theta/\lambda = 1,1 \text{ \AA}^{-1}$ erfolgte anhand der verfeinerten Standardparameter

- (i) ohne Multipole (das IAM-Modell) und mit den verfeinerten Multipolen
- (ii) aller Atome
- (iii) von Li und O, aber nur gerade Ordnung für Nb
- (iv) gerader Ordnung aller Atome
- (v) von Li und Nb, aber nur gerade Ordnung für O.

Aus den resultierenden Struktur-faktoren wurden anschließend relative Bijvoet-Differenzen berechnet.

Erwartungsgemäß sind alle $X(h)$ -Werte für die Reflexe $(h, k, 2n+1)$ extrem klein; die wenigen Abweichungen von Null betragen maximal 0,0056 und sind sowohl auf die anomale Dispersion von Sauerstoff ($f'' = 0,004$) als auch auf die Rechnergenauigkeit zurückzuführen. Qualitativ ähnliche Ergebnisse lieferten analoge Modellrechnungen mit dem Multipol-Modell, das aus der Anpassung an den BA1DIE-Datensatz resultierte (s. § 5.2.).

Damit konnte theoretisch (s. § 6.2) und numerisch gezeigt werden, daß die nicht-zentrosymmetrischen Anteile $\delta f_{a,j}(h)$ lediglich zu vernachlässigbaren relativen Bijvoet-Differenzen der "Sauerstoff"-Reflexe führen. Infolgedessen kommt nur der antisymmetrische tensorielle Anteil der anomalen Dispersion als Ursache für die Beobachtung signifikanter relativer Bijvoet-Differenzen $X(h)$, $h = (h, k, 2n+1)$ (s. Gl. (6.12)) in Frage.

11.2. Regressions- und Korrelationsanalyse

Bezeichnungen: A - an den BA1D1E-Datensatz angepaßtes Multipol-Modell; B - an Literaturdaten /K4/ angepaßtes Multipol-Modell; $X_{\text{calc}}^{\text{IAM}}$, $X_{\text{calc}}^{\text{MULT}}$ - relative Bijvoet-Differenzen aus IAM- bzw. Multipol-Modellen; b - Regressionskoeffizient; r - Korrelationskoeffizient; A_n , B_n - $X(h)$ - Datensätze aus A, bzw. B mit

- n=0 alle Multipole,
- n=1 keine Multipole ungerader Ordnung für N_b ,
- n=2 keine Multipole ungerader Ordnung,
- n=3 keine Multipole ungerader Ordnung für 0;

A_k , B_k - $X(h)$ -Datensätze aus IAM-Modellen (Standardparametern von A bzw. B); $\langle X \rangle$ - Mittelwert von X.

Die anhand der beiden Multipol-Modelle berechneten Sätze von relativen Bijvoet-Differenzen wurden näher statistisch analysiert, um Auswirkungen bindungsinduzierter Ladungsdichteumverteilungen auf $X(h)$ zu untersuchen. In Tab. 7 sind die Mittelwerte sowohl der aus den Modellrechnungen als auch der aus Messungen (BA1D1E) folgenden relativen Bijvoet-Differenzen aufgeführt.

Daten-

satz	BA1D1E	A0	A1	A2	A3	Ak	B0	B1	B2	B3	Bk
$\langle X \rangle$	2,94	2,79	-0,11	-0,08	2,79	0,03	11,60	-0,03	-0,03	11,51	0,05
	[%]										

Tabelle 7 Mittelwerte der relativen Bijvoet-Differenzen

Aus diesen Ergebnissen folgt:

- die aus konventionellen Verfeinerungen folgenden $\langle X(h) \rangle_{\text{calc}}^{\text{IAM}}$ -Werte zeigen nicht die Polarität der Struktur,
- die $\langle X(h) \rangle_{\text{calc}}^{\text{MULT}}$ ermöglichen dagegen eine eindeutige Aussage über die absolute Konfiguration.

Weiterhin wurden alle $X(h)$ -Sätze aus Multipol-Modellen mit den entsprechenden $X(h)$ aus dem konventionellen Modell durch Berechnung der Regressionskoeffizienten

$$b_n = \frac{\sum_i (Xk_i - \langle Xk \rangle)(Xn_i - \langle Xn \rangle)}{\sum_i (Xk_i - \langle Xk \rangle)^2} \quad (11.1)$$

$$b_k = \frac{\sum_i (Xk_i - \langle Xk \rangle)(Xn_i - \langle Xn \rangle)}{\sum_i (Xn_i - \langle Xn \rangle)^2} \quad (11.2)$$

und des Korrelationskoeffizienten

$$r_{kn} = \frac{\sum_i (Xk_i - \langle Xk \rangle)(Xn_i - \langle Xn \rangle)}{[\sum_i (Xk_i - \langle Xk \rangle)^2 \cdot \sum_i (Xn_i - \langle Xn \rangle)^2]^{\frac{1}{2}}} \quad (11.3)$$

verglichen. Die resultierenden b - und r_{kn} -Werte sind in Tab. 8 zusammengefaßt.

Datensätze	b_k	b_n	r_{kn}
Ak & A0	1,0213	1,1314	0,9219
Ak & A1	1,0122	1,0280	0,9966
Ak & A2	1,0121	1,0250	0,9993
Ak & A3	1,0170	1,1263	0,9184
Bk & B0	0,9364	1,2336	0,7107
Bk & B1	1,0608	1,1294	0,9964
Bk & B2	1,0630	1,1348	0,9958
Bk & B3	0,8823	1,1359	0,6854

Tabelle 8 Ergebnisse der Regressions- und Korrelationsanalyse

In den Abbildungen 63 bis 66 bzw. 67 bis 70 sind die Ergebnisse in (X_k, X_n) -Koordinaten dargestellt.

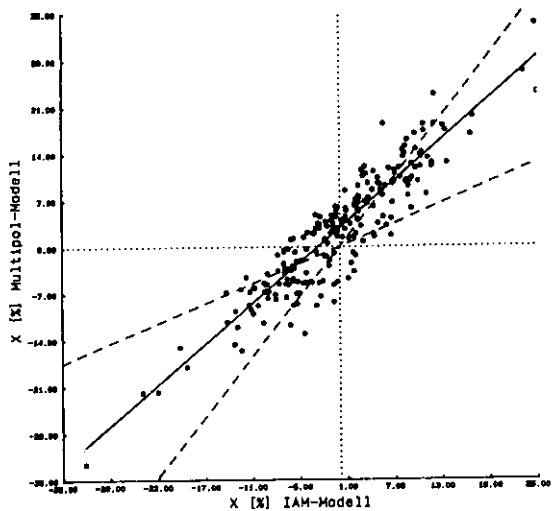


Abb. 63 Relative Bijvoet-Differenzen berechnet nach dem Multipol- bzw. IAM-Modell (durchgezogene Linie - Regressionsgerade A_k & A_0).

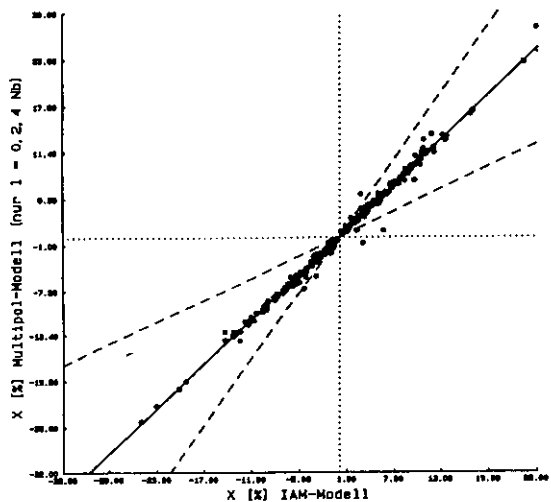


Abb. 64 Relative Bijvoet-Differenzen berechnet nach dem Multipol- bzw. IAM-Modell: für Niob nur Multipolfunktionen gerader Ordnung (durchgezogene Linie - Regressionsgerade A_k & A_1).

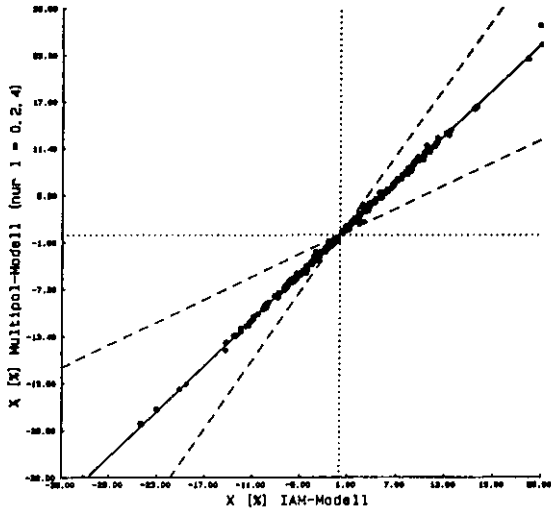


Abb. 65 Relative Bijvoet-Differenzen berechnet nach dem Multipol- bzw. IAM-Modell: nur Multipolfunktionen gerader Ordnung (durchgezogene Linie - Regressionsgerade Ak & A2).

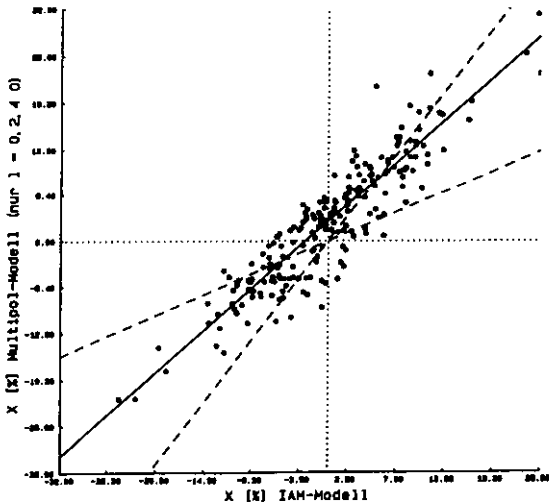


Abb. 66 Relative Bijvoet-Differenzen berechnet nach dem Multipol- bzw. IAM-Modell: für 0 nur Multipolfunktionen gerader Ordnung (durchgezogene Linie - Regressionsgerade Ak & A3).

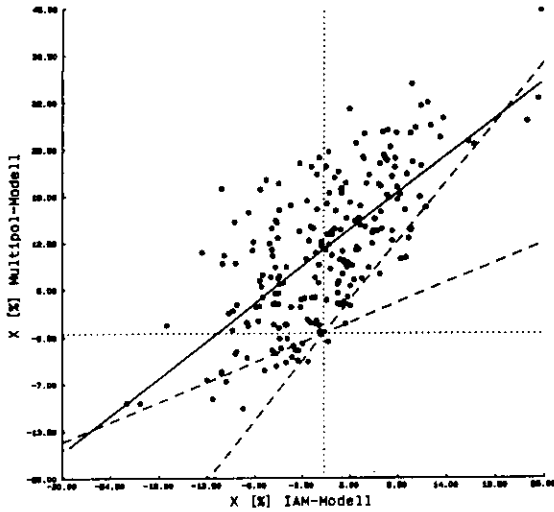


Abb. 67 Relative Bijvoet-Differenzen berechnet nach dem Multipol- bzw. IAM-Modell (durchgezogene Linie - Regressionsgerade Bk & B0).

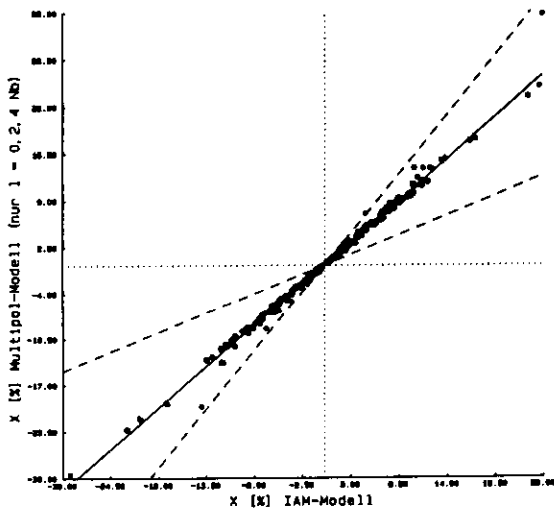


Abb. 68 Relative Bijvoet-Differenzen berechnet nach dem Multipol- bzw. IAM-Modell; für Niob nur Multipolfunktionen gerader Ordnung (durchgezogene Linie - Regressionsgerade Bk & B1).

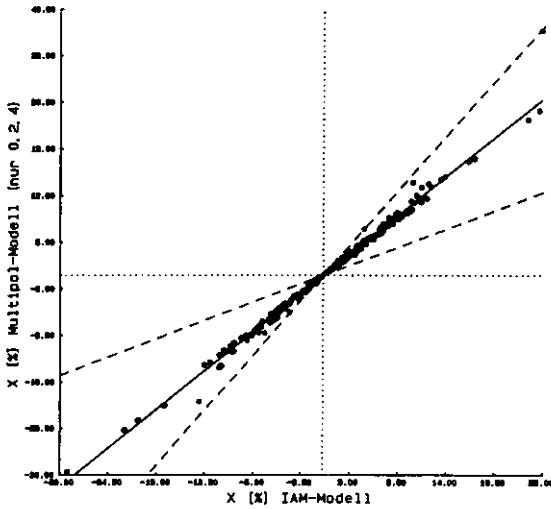


Abb. 69 Relative Bijvoet-Differenzen berechnet nach dem Multipol- bzw. IAM-Modell: nur Multipolfunktionen gerader Ordnung (durchgezogene Linie - Regressionsgerade Bk & B2).

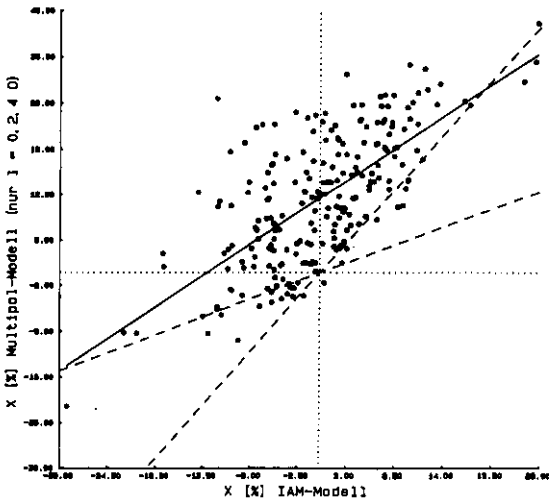


Abb. 70 Relative Bijvoet-Differenzen berechnet nach dem Multipol- bzw. IAM-Modell: für 0 nur Multipolfunktionen gerader Ordnung (durchgezogene Linie - Regressionsgerade Bk & B3).

Wesentliche Ergebnisse dieser statistischen Untersuchung sind:

- Der Grad des linearen Zusammenhangs zwischen den im konventionellen Modell und im vollständigen Multipol-Modell berechneten X-Werten ist relativ gering (0,71 bei B0).
- Die Dipol- und Oktupolfunktionen an Niob bestimmen die Abweichung zwischen den X-Datensätzen, da die Korrelation beim Ausschalten der Multipolfunktionen ungerader Ordnung über 0,995 steigt.
- Viele große relative Bijvoet-Differenzen resultieren aus dem konventionellen Modell mit dem geänderten Vorzeichen (s. Abb. 63 und 67).

Diese Analyse der Modellrechnungen wird beim Vergleich der aus den Modellen gewonnenen X-Werte mit den aus den Messungen berechneten X-Werten bestätigt. Der Datensatz BA1DE liefert die beobachteten Werte der relativen Bijvoet-Differenzen X_{obs} . Mit Hilfe der verfeinerten Modelle wurden die Modell-Werte X_{calc}^{IAM} bzw. X_{calc}^{MULT} gewonnen. Es wurden auch nach Gl. (3.11) extinktionskorrigierte X-Werte berechnet. Die resultierenden Regressions- und Korrelationskoeffizienten sind in Tab. 9 zusammengefaßt.

Datensätze	Ohne Extinktionskorrektur		Mit Extinktionskorrektur	
	X_{obs} & X_{calc}^{IAM}	X_{obs} & X_{calc}^{MULT}	X_{obs} & X_{calc}^{IAM}	X_{obs} & X_{calc}^{MULT}
b_{obs}	0,99174	0,97883	0,98883	1,01528
b_{calc}	0,82959	0,92231	0,83503	0,89152
r	0,90705	0,95139	0,90868	0,95015
$\langle X_{calc} \rangle$ [%]	0,62	3,34	0,60	3,18

$$\langle X_{obs} \rangle = 2,94\%$$

Tabelle 9 Ergebnisse der Regressions- und Korrelationsanalyse der Modell-Verfeinerungen mit dem BA1DE-Datensatz

Die Ergebnisse der Regressions- und Korrelationsanalyse zeigen die eindeutige Überlegenheit des Multipol-Modells bei der Beschreibung der relativen Bijvoet-Differenzen des gesamten BA1D1E-Datensatzes. Gleichzeitig erscheint die Extinktionskorrektur keine statistisch signifikante Verbesserung der Anpassung der berechneten an die gemessenen X-Werte zu bewirken.

Damit werden die Schlußfolgerungen der Analyse der Modellrechnungen untermauert, die zu der wichtigen Erkenntnis führen, daß beim LiNbO_3 eine bindungsinduzierte nicht-zentrosymmetrische Komponente der Ladungsdichte das Vorzeichen vieler X-Werte, bevorzugt von kleinen Beträgen ändert. Der Betrag des Mittelwertes der relativen Bijvoet-Differenzen wird erhöht.

Dadurch kann

- die statistische Analyse relativer Bijvoet-Differenzen aus Messungen bzw. aus Rechnungen mit konventionell verfeinerten Strukturparametern, einen Hinweis für eine Ladungsumverteilung liefern²⁾,
- eine Erklärung für die teilweise unbefriedigenden Ergebnisse ("systematische Fehler" /S4/) der konventionellen Verfeinerung einer q-Abhängigkeit der Korrekturterme für die anomale Dispersion gefunden werden, und
- bei anspruchsvollen Untersuchungen nicht-zentrosymmetrischer Strukturen mit Hilfe der anomalen Dispersion der Einfluß der bindungsinduzierten Ladungsumverteilung nicht ohne nähere Begründung vernachlässigt werden.

2) Eine ergänzende Rechnung mit einem ionogenen IAM-Modell (Nb^{+5} , O^{-2} , Li^{+1}) zeigte keine statistische Abweichung der X-Werte von denen des neutralen IAM-Modells.

11.3. Reflexliste des BALDIE - Datensatzes

H	K	L	FCA	FCORR	FOBS	SIGMA	YEET	SINM/L	N
0	-1	4	185.016	154.227	154.591	0.7340	0.6809	0.1830	1
-1	0	-4	183.591	152.931	150.776	0.7340	0.6939	0.1830	2
-1	-1	0	150.892	132.785	131.345	0.7550	0.7744	0.1940	3
0	0	6	127.656	116.933	114.893	0.8260	0.8391	0.2170	4
0	0	-6	112.804	105.133	98.583	0.8360	0.8686	0.2170	5
-1	-1	-3	73.655	171.372	76.255	0.7240	0.9390	0.2220	6
-2	0	-2	136.793	124.892	124.318	0.8360	0.8336	0.2360	7
0	-2	2	138.367	126.052	128.622	0.8470	0.8299	0.2360	8
-2	0	4	197.453	169.810	168.688	0.8870	0.7396	0.2670	9
0	-2	-4	197.966	170.251	169.606	0.8870	0.7396	0.2670	10
-1	-1	-6	186.010	163.875	160.813	0.9180	0.7762	0.2910	11
-1	-1	6	180.572	159.907	161.762	0.9280	0.7850	0.2910	12
-1	-2	1	24.667	24.593	27.387	0.3060	0.9940	0.2990	13
-2	-1	-1	24.668	24.594	26.989	0.2860	0.9850	0.2990	14
-1	-2	-2	147.050	135.580	136.007	0.9690	0.8501	0.3050	15
-2	-1	2	147.024	135.556	135.803	0.9690	0.8501	0.3050	16
0	-1	-8	149.339	137.541	134.314	0.9690	0.8482	0.3100	17
-1	-2	4	155.778	143.316	148.645	1.0000	0.8464	0.3300	18
-2	-1	-4	154.177	141.997	142.127	1.0000	0.8482	0.3300	19
0	-3	0	202.118	177.864	179.969	1.0000	0.7744	0.3360	20
-3	0	0	202.183	177.921	176.215	1.0000	0.7744	0.3360	21
-1	-2	-5	20.133	20.093	22.287	0.3370	0.9960	0.3470	22
-2	-1	5	20.133	20.093	22.777	0.3470	0.9960	0.3470	23
-2	0	-8	149.892	139.699	140.964	1.0710	0.8686	0.3660	24
0	-2	8	148.012	138.095	140.760	1.0610	0.8705	0.3660	25
0	-1	10	144.346	135.397	134.548	1.0910	0.8798	0.3780	26
-1	0	-10	147.281	137.855	134.548	1.0910	0.8761	0.3780	27
-1	-1	-9	42.616	42.360	43.054	0.4390	0.9880	0.3780	28
-1	-1	9	42.617	42.361	43.574	0.4280	0.9880	0.3780	29
-2	-2	0	124.215	118.501	121.706	1.1220	0.9101	0.3890	30
-1	-2	7	18.552	18.533	19.349	0.4180	0.9980	0.3900	31
-2	-1	-7	18.553	18.534	18.850	0.4080	0.9980	0.3900	32
0	-3	6	105.974	102.371	108.752	0.9590	0.9332	0.4000	33
0	-3	-6	97.528	94.700	97.889	0.9590	0.9428	0.4000	34
-3	0	-6	99.693	96.702	98.226	0.9690	0.9409	0.4000	35
-3	0	6	103.568	100.254	103.805	0.9690	0.9370	0.4000	36
-2	-2	3	31.782	31.687	33.058	0.3060	0.9940	0.4030	37
-2	-2	-3	31.785	31.690	32.263	0.3160	0.9940	0.4030	38
-3	-1	1	23.441	23.394	24.551	0.3570	0.9960	0.4060	39
-3	-1	-1	23.443	23.396	24.776	0.3470	0.9960	0.4060	40
-3	-1	-2	138.779	131.424	131.182	1.1420	0.8968	0.4110	41
-1	-3	2	136.655	129.549	133.079	1.1630	0.8987	0.4110	42
-2	-2	-8	126.716	121.014	121.564	1.1630	0.9120	0.4140	43
-1	-1	8	128.206	122.309	126.358	1.1730	0.9201	0.4140	44
-2	0	10	123.883	118.680	117.861	1.0910	0.9178	0.4250	45
0	-2	-10	121.696	116.706	116.668	1.0810	0.9187	0.4250	46
-3	-1	4	116.666	112.349	113.761	0.9890	0.9274	0.4290	47
-1	-3	-4	114.284	110.170	112.302	0.9890	0.9293	0.4290	48
0	0	12	128.157	122.518	120.921	1.1930	0.9139	0.4330	49
0	0	-12	137.877	130.983	127.367	1.1830	0.9025	0.4330	50
-3	-1	-5	20.794	20.773	22.175	0.3980	0.9980	0.4430	51
-1	-3	5	20.781	20.760	22.052	0.4180	0.9980	0.4430	52
-2	-2	6	128.883	123.341	128.816	1.2340	0.9158	0.4450	53
0	0	2	124.735	119.746	117.086	1.0300	0.9216	0.4540	54
0	-4	-2	127.361	122.139	125.348	1.1120	0.9197	0.4540	55
-1	-2	10	118.951	114.788	118.473	1.0300	0.9312	0.4670	56
-2	-1	-10	120.436	116.100	115.780	1.0400	0.9293	0.4670	57
-4	0	-4	105.363	102.413	103.897	1.0610	0.9448	0.4710	58
0	-4	4	107.010	103.907	109.273	1.0510	0.9428	0.4710	59
-1	-1	-12	111.045	107.603	107.630	1.0610	0.9390	0.4750	60
-1	-1	12	117.123	113.141	114.403	1.0510	0.9332	0.4750	61
-3	-1	-7	18.966	18.947	19.890	0.4790	0.9980	0.4770	62
-1	-3	-7	18.966	18.941	19.594	0.4690	0.9980	0.4770	63
-2	-3	1	7.029	7.029	7.385	1.2850	1.0000	0.4900	64
-2	-3	-1	7.027	7.027	7.364	1.2650	1.0000	0.4900	65
-2	-3	-2	90.435	88.626	90.494	0.9380	0.9604	0.4940	66
-3	-2	2	91.777	89.941	93.391	0.9280	0.9604	0.4940	67
-1	-2	-11	12.195	12.195	11.965	0.7960	1.0000	0.4960	68
-2	-1	11	12.199	12.199	12.383	0.7960	1.0000	0.4960	69
-1	-3	8	111.406	108.175	115.321	1.0710	0.9428	0.4970	70
-2	-2	9	23.396	23.373	24.439	0.4490	0.9980	0.5060	71
-2	-2	-9	23.396	23.373	23.654	0.4490	0.9980	0.5060	72
-2	-3	4	129.343	124.428	127.939	1.0910	0.9254	0.5100	73
-1	-4	0	103.393	100.808	104.917	1.0710	0.9506	0.5140	74
-4	-1	0	102.895	100.426	100.378	0.9890	0.9526	0.5140	75
0	-1	-14	115.082	111.630	107.722	1.1320	0.9409	0.5170	76
-1	0	14	113.450	110.160	108.793	1.1020	0.9428	0.5170	77
-2	-3	-5	6.067	6.067	6.538	1.4990	1.0000	0.5210	78
-3	-2	5	6.064	6.064	7.130	1.4180	1.0000	0.5210	79
-1	-4	-3	15.273	15.258	15.922	0.6530	0.9980	0.5250	80

H	K	L	FCA	FCORR	FOBS	SIGMA	YEXT	SINX/L	N
-1	-4	3	15.076	15.061	16.055	0.6530	0.9980	0.5250	81
-4	-1	3	15.270	15.255	15.586	0.6630	0.9980	0.5250	82
-4	-1	-3	15.079	15.064	15.708	0.6530	0.9980	0.5250	83
-4	0	8	109.082	106.246	108.059	1.0710	0.9487	0.5340	84
0	-4	-8	104.506	101.998	105.968	0.9790	0.9526	0.5340	85
-3	-1	10	112.221	109.191	109.783	1.1630	0.9467	0.5420	86
0	-3	-10	116.126	112.758	113.066	1.1530	0.9428	0.5420	87
0	-3	12	103.578	101.196	103.561	1.1120	0.9545	0.5480	88
0	-3	-12	111.201	108.310	109.568	1.1530	0.9487	0.5480	89
-3	0	-12	109.957	107.098	108.375	1.0710	0.9487	0.5480	90
-3	0	12	105.008	102.488	102.000	1.0200	0.9526	0.5480	91
-3	-3	7	6.420	6.420	8.282	1.2650	1.0000	0.5500	92
-3	-2	-7	6.429	6.429	7.538	1.3460	1.0000	0.5500	93
-2	0	-14	110.772	107.892	106.916	1.0810	0.9487	0.5530	94
0	-2	14	113.229	110.172	110.262	1.0810	0.9467	0.5530	95
-1	-2	13	11.896	11.896	11.781	0.9080	1.0000	0.5550	96
-2	-1	-13	11.892	11.892	12.556	0.8260	1.0000	0.5550	97
-1	-4	6	110.162	107.408	108.752	1.0910	0.9506	0.5580	98
-1	-4	6	106.710	104.149	107.080	1.1420	0.9526	0.5580	99
-4	-1	6	107.394	104.817	105.529	1.0300	0.9526	0.5580	100
0	-5	2	74.097	73.208	75.123	0.7650	0.9761	0.5650	101
-5	0	-2	72.224	71.430	71.522	0.7140	0.9781	0.5650	102
-3	-1	-11	14.843	14.843	15.065	0.7140	1.0000	0.5670	103
-1	-3	11	14.845	14.845	15.973	0.6940	1.0000	0.5670	104
-2	-3	-8	109.812	107.067	107.641	1.0910	0.9506	0.5680	105
-3	-2	8	107.550	104.969	107.518	1.0400	0.9526	0.5680	106
-1	-1	-15	24.330	24.314	24.103	0.4790	0.9980	0.5750	107
-1	-1	15	24.341	24.317	24.735	0.4790	0.9980	0.5750	108
-4	0	-10	112.526	109.600	110.191	1.0400	0.9487	0.5760	109
0	-4	10	109.016	106.400	108.916	1.0510	0.9526	0.5760	110
0	-5	-4	125.168	121.288	121.441	1.1930	0.9390	0.5790	111
-5	0	4	123.272	119.574	116.515	1.2040	0.9409	0.5790	112
-2	-2	12	98.874	96.897	98.348	1.0100	0.9604	0.5820	113
-2	-2	-12	94.967	93.258	93.044	0.9380	0.9643	0.5820	114
-3	-3	0	115.006	112.016	113.312	1.1020	0.9487	0.5830	115
-1	-2	-14	105.118	102.805	99.960	1.0400	0.9565	0.5860	116
-2	-1	14	104.554	102.254	101.735	1.0000	0.9565	0.5860	117
0	-1	16	98.114	96.250	96.308	0.9280	0.9624	0.5880	118
-1	0	-16	96.834	94.994	90.994	0.9380	0.9624	0.5880	119
-1	-3	3	4.225	4.225	3.958	2.7950	1.0000	0.5930	120
-3	-3	-3	4.213	4.213	4.804	2.2640	1.0000	0.5930	121
-4	-1	-3	19.383	19.384	20.441	0.5810	0.9980	0.5950	122
-2	-4	-1	19.398	19.379	20.288	0.5810	0.9980	0.5950	123
-4	-4	-2	102.448	100.297	99.552	1.0100	0.9584	0.5980	124
-2	-4	2	101.833	99.796	99.991	1.0400	0.9604	0.5980	125
-2	-3	10	92.613	91.039	93.748	0.9180	0.9663	0.6080	126
-3	-2	-10	89.762	88.326	88.148	0.8980	0.9683	0.6080	127
-1	-4	-9	12.729	12.729	13.770	0.8360	1.0000	0.6080	128
-1	-4	9	12.267	12.267	12.485	0.9490	1.0000	0.6080	129
-4	-1	9	12.744	12.744	13.668	0.8670	1.0000	0.6080	130
-4	-1	-9	12.253	12.253	13.739	0.8360	1.0000	0.6080	131
-2	-4	-4	88.837	87.504	87.975	0.9380	0.9702	0.6110	132
-4	-2	4	91.678	90.211	91.160	0.9180	0.9683	0.6110	133
-3	-1	13	13.439	13.439	13.444	0.8870	1.0000	0.6190	134
-1	-3	-13	13.442	13.442	14.178	0.8160	1.0000	0.6190	135
-2	0	16	88.650	87.320	86.006	0.8670	0.9702	0.6190	136
0	-2	-16	91.917	90.446	89.250	0.8160	0.9683	0.6190	137
-2	-4	5	18.091	18.073	18.890	0.6530	0.9980	0.6200	138
-4	-2	-5	18.099	18.081	18.146	0.6630	0.9980	0.6200	139
-3	-3	-6	81.744	80.681	81.478	0.8060	0.9742	0.6220	140
-3	-3	6	83.245	82.163	83.640	0.8470	0.9742	0.6220	141
-1	-5	1	9.660	9.660	10.373	1.1320	1.0000	0.6260	142
-5	-1	-1	9.669	9.669	9.955	0.9180	0.9702	0.6290	143
-1	-5	-2	88.580	87.251	88.444	0.8670	0.9702	0.6290	144
-5	-1	2	89.202	87.864	86.486	0.8670	0.9702	0.6290	145
0	-5	8	102.343	100.398	101.398	1.0710	0.9624	0.6310	146
-5	0	-8	106.387	104.153	106.202	0.9890	0.9584	0.6310	147
-1	-5	4	94.477	92.965	95.380	0.9590	0.9683	0.6410	148
-5	-1	-4	92.873	91.387	91.871	0.8980	0.9683	0.6410	149
-2	-4	-7	17.778	17.760	18.217	0.7340	0.9980	0.6450	150
-4	-2	7	17.764	17.746	18.268	0.7450	0.9980	0.6450	151
-3	-1	-14	93.317	91.824	90.596	0.8770	0.9683	0.6470	152
-1	-3	14	90.372	89.016	91.055	0.8670	0.9702	0.6470	153
-1	-2	16	88.763	87.520	87.414	0.8870	0.9722	0.6490	154
-2	-1	-16	89.029	87.783	86.333	0.8160	0.9722	0.6490	155
0	0	18	114.634	111.997	112.063	1.1220	0.9545	0.6500	156
0	0	-18	108.605	106.324	100.674	1.0100	0.9584	0.6500	157
-5	-1	5	8.712	8.712	8.599	1.5100	1.0000	0.6500	158
-1	-5	-5	8.710	8.710	8.833	1.4690	1.0000	0.6500	159
-2	-4	8	82.980	81.984	85.017	0.8470	0.9761	0.6600	160

H	K	L	PCA	PCORR	FOBS	SIGMA	YEKT	SINTR/L	N
-4	-2	-8	79.637	78.761	78.326	0.8360	0.9781	0.6600	161
-2	-2	15	16.327	16.327	17.095	0.8060	1.0000	0.6660	162
-2	-2	-15	16.323	16.323	16.718	0.7960	1.0000	0.6660	163
0	-5	-10	78.703	77.837	79.060	0.7650	0.9781	0.6670	164
-5	0	10	84.259	83.164	84.578	0.8260	0.9742	0.6670	165
-3	-3	-9	3.646	3.646	3.213	3.9580	1.0000	0.6670	166
-3	-3	9	3.649	3.649	4.845	2.8360	1.0000	0.6670	167
-4	-1	12	85.380	84.270	85.313	0.8470	0.9742	0.6720	168
-4	-1	-12	83.016	82.020	82.773	0.8160	0.9761	0.6720	169
-1	-4	-12	81.851	80.869	82.783	0.8060	0.9761	0.6720	170
0	-6	0	86.389	85.266	88.179	0.8870	0.9742	0.6720	171
-6	0	0	94.979	93.459	96.747	0.9690	0.9683	0.6730	172
-5	-1	-7	95.758	94.226	92.453	0.9080	0.9683	0.6730	173
-1	-5	7	9.265	9.265	9.659	1.3670	1.0000	0.6740	174
-1	-5	-7	9.265	9.265	10.424	1.3060	1.0000	0.6740	175
-4	0	14	83.940	82.933	83.018	0.8260	0.9761	0.6760	176
0	-4	-14	86.534	85.409	85.272	0.8870	0.9742	0.6760	177
-3	-2	-13	5.237	5.237	4.121	3.2440	1.0000	0.6780	178
-1	-1	-18	85.634	84.521	81.386	0.8360	0.9742	0.6780	179
-1	-1	18	82.763	81.770	81.610	0.8570	0.9761	0.6780	180
-1	-2	-17	7.760	7.760	7.640	1.7140	1.0000	0.6810	181
-2	-1	17	7.755	7.755	8.129	1.6520	1.0000	0.6810	182
-3	-4	1	11.439	11.439	12.097	1.1420	1.0000	0.6830	183
-4	-3	-1	11.418	11.418	12.730	1.0610	1.0000	0.6830	184
-3	-4	-2	87.868	86.726	86.282	0.8570	0.9742	0.6860	185
-4	-3	2	85.724	84.610	84.221	0.8570	0.9742	0.6860	186
-1	-5	-8	80.758	79.870	79.744	0.8260	0.9781	0.6880	187
-5	-1	8	81.440	80.544	80.090	0.8160	0.9781	0.6880	188
-2	-4	-10	87.468	86.331	86.476	0.8980	0.9742	0.6950	189
-4	-2	10	84.001	82.993	84.181	0.7960	0.9761	0.6950	190
-3	-4	4	75.819	75.061	75.021	0.7750	0.9801	0.6970	191
-4	-3	-4	74.972	74.222	74.797	0.7140	0.9801	0.6970	192
-2	-5	0	85.092	84.071	84.793	0.8670	0.9761	0.7000	193
-5	-2	0	84.715	83.698	83.365	0.8160	0.9761	0.7000	194
-2	-3	-14	86.741	85.613	85.945	0.8470	0.9742	0.7030	195
-3	-2	14	89.782	88.525	90.148	0.8870	0.9722	0.7030	196
-1	-3	-16	81.309	80.415	80.019	0.7850	0.9781	0.7050	197
-3	-1	16	84.238	83.227	83.227	0.8570	0.9761	0.7050	198
-3	-4	-5	11.195	11.195	11.485	1.2240	1.0000	0.7060	199
-4	-3	5	11.207	11.207	11.995	1.1830	1.0000	0.7060	200
-6	0	6	72.331	71.680	70.951	0.7140	0.9821	0.7070	201
0	-6	-6	76.464	75.699	74.746	0.7850	0.9801	0.7070	202
0	-6	-6	72.350	71.699	72.134	0.6530	0.9821	0.7070	203
0	-6	-6	77.719	76.942	78.999	0.7960	0.9801	0.7070	204
-5	-2	-3	6.900	6.990	6.528	2.1420	1.0000	0.7090	205
-2	-5	3	6.994	6.994	9.047	1.5500	1.0000	0.7090	206
-2	-5	-3	7.245	7.245	6.436	2.1830	1.0000	0.7090	207
-5	-2	3	7.250	7.250	8.976	1.5500	1.0000	0.7090	208
-2	-4	11	14.877	14.877	14.178	1.0510	1.0000	0.7140	209
-4	-2	-11	14.857	14.857	16.728	0.8570	1.0000	0.7140	210
-1	-5	10	77.580	76.804	77.877	0.7960	0.9801	0.7210	211
-5	-1	-10	78.623	77.837	77.540	0.7850	0.9801	0.7210	212
-3	-3	-12	80.496	79.611	79.846	0.8260	0.9781	0.7260	213
-3	-3	12	77.741	76.964	78.632	0.7450	0.9801	0.7260	214
-3	-4	7	10.336	10.336	11.893	1.2340	1.0000	0.7280	215
-4	-3	-7	10.340	10.340	9.404	1.5200	1.0000	0.7280	216
0	-1	-20	82.510	81.602	76.551	0.7140	0.9781	0.7300	217
-1	0	20	82.375	81.469	80.692	0.8060	0.9781	0.7300	218
0	-4	16	79.621	78.825	80.152	0.7960	0.9801	0.7310	219
-4	0	-16	76.377	75.613	75.225	0.6730	0.9801	0.7310	220
0	-3	18	96.170	94.727	94.299	0.9790	0.9702	0.7320	221
0	-3	-18	91.069	89.885	88.159	0.8570	0.9742	0.7320	222
-3	0	-18	91.630	90.347	88.465	0.8670	0.9722	0.7320	223
-3	0	18	95.928	94.489	94.625	0.9280	0.9702	0.7320	224
-2	-5	6	74.670	73.998	75.551	0.7650	0.9821	0.7330	225
-5	-2	-6	75.686	75.005	74.613	0.7340	0.9821	0.7330	226
-5	-2	6	76.038	75.354	75.164	0.7340	0.9821	0.7330	227
-1	-3	17	10.619	10.619	11.761	1.2550	1.0000	0.7350	228
-3	-1	-17	10.611	10.611	10.445	1.3770	1.0000	0.7350	229
-6	-1	1	17.391	17.374	17.728	0.8470	0.9980	0.7360	230
-1	-6	-1	17.400	17.383	18.115	0.8260	0.9980	0.7360	231
-1	-6	2	82.600	81.691	81.631	0.8360	0.9781	0.7390	232
-6	-1	-2	84.086	83.161	80.488	0.8570	0.9781	0.7390	233
-1	-5	-11	6.983	6.983	8.701	1.6630	1.0000	0.7400	234
-5	-1	11	6.985	6.985	5.814	2.5700	1.0000	0.7400	235
-4	-3	8	78.606	77.820	79.070	0.7850	0.9801	0.7410	236
-3	-4	-8	75.112	74.436	74.980	0.7340	0.9821	0.7410	237
-1	-4	15	9.348	9.348	10.720	1.3870	1.0000	0.7460	238
-4	-1	-15	9.342	9.342	10.659	1.3670	1.0000	0.7460	239
-4	-1	15	9.961	9.961	10.475	1.4380	1.0000	0.7460	240

H	K	L	PCA	FCORR	POBS	SIGMA	YKEY	SIGMA/L	N
-1	-4	-15	9.955	9.955	9.088	1.6220	1.0000	0.7460	241
-1	-2	19	8.359	8.359	7.558	1.9480	1.0000	0.7470	242
-2	-1	-19	8.363	8.363	9.068	1.5730	1.0000	0.7470	243
-1	-6	-4	66.892	66.424	66.963	0.6630	0.9860	0.7500	244
-6	-1	4	69.020	68.468	66.494	0.7040	0.9841	0.7500	245
-5	0	-14	79.267	78.474	78.214	0.7450	0.9801	0.7550	246
0	-5	14	84.657	83.726	84.782	0.8980	0.9781	0.7550	247
-2	0	-20	72.321	71.742	67.993	0.5810	0.9841	0.7560	248
0	-2	20	70.082	69.521	69.646	0.6930	0.9841	0.7560	249
-2	-3	16	70.311	69.749	70.207	0.6630	0.9841	0.7570	250
-4	-2	13	14.773	14.773	14.800	1.0610	1.0000	0.7570	251
-2	-4	-13	14.770	14.770	14.555	1.0400	1.0000	0.7570	252
-3	-2	-16	74.280	73.611	72.655	0.7850	0.9821	0.7570	253
-2	-2	18	74.333	73.664	73.216	0.7850	0.9821	0.7570	254
-2	-2	-18	76.034	75.350	74.317	0.7550	0.9821	0.7570	255
-6	-1	-5	16.846	16.846	16.932	0.9080	1.0000	0.7570	256
-1	-6	5	16.855	16.855	17.942	0.8670	1.0000	0.7570	257
-4	-3	-10	81.268	80.455	80.039	0.8160	0.9801	0.7720	258
-3	-4	10	78.669	77.882	79.886	0.7960	0.9801	0.7720	259
-5	-2	-9	6.755	6.755	6.936	2.2640	1.0000	0.7720	260
-5	-2	-9	6.066	6.066	6.273	2.4990	1.0000	0.7720	261
-5	-2	9	6.756	6.756	6.253	2.5810	1.0000	0.7720	262
-4	-4	0	67.376	66.904	66.698	0.6940	0.9860	0.7770	263
-1	-6	-7	16.152	16.152	16.636	1.0000	1.0000	0.7780	264
-6	-1	7	16.154	16.154	16.085	1.0400	1.0000	0.7780	265
-4	-2	-14	77.641	76.942	76.235	0.7550	0.9821	0.7790	266
-2	-4	14	74.605	74.013	74.970	0.7550	0.9821	0.7790	267
-2	-1	20	73.054	72.470	73.848	0.6830	0.9841	0.7800	268
-1	-2	-20	73.227	72.641	70.309	0.7040	0.9841	0.7800	269
-1	-5	13	8.081	8.081	8.905	1.8360	1.0000	0.7810	270
-5	-1	-13	8.083	8.083	9.466	1.6930	1.0000	0.7810	271
-1	-1	-21	16.426	16.426	15.565	1.0300	1.0000	0.7820	272
-1	-1	21	16.426	16.426	15.320	1.0910	1.0000	0.7820	273
-3	-2	17	3.179	3.179	5.141	3.0700	1.0000	0.7840	274
-2	-3	-17	3.179	3.179	3.927	4.0800	1.0000	0.7840	275
-3	-5	-1	3.200	3.200	4.335	3.7640	1.0000	0.7860	276
-3	-5	2	53.780	53.511	53.917	0.5510	0.9900	0.7880	277
-5	-3	-2	52.497	52.287	51.602	0.4790	0.9920	0.7880	278
-7	0	2	67.984	67.508	66.392	0.6830	0.9860	0.7880	279
0	-7	-2	70.068	69.507	70.250	0.6530	0.9841	0.7880	280
-4	-3	11	9.928	9.928	8.660	1.9480	1.0000	0.7890	281
-3	-4	-11	9.929	9.929	10.292	1.5710	1.0000	0.7890	282
-1	-6	8	68.768	68.287	70.574	0.7340	0.9860	0.7900	283
-6	-1	-8	64.777	64.324	63.515	0.6530	0.9860	0.7900	284
-3	-3	15	2.949	2.949	3.723	4.4980	1.0000	0.7950	285
-1	-3	-19	9.820	9.820	11.261	1.4380	1.0000	0.7950	286
-3	-1	19	9.816	9.816	9.812	1.6930	1.0000	0.7950	287
-7	0	-4	66.480	66.015	64.841	0.6430	0.9860	0.7980	288
-3	-5	-4	85.062	84.126	84.374	0.8360	0.9781	0.7980	289
-5	-3	4	83.287	82.371	81.335	0.8360	0.9781	0.7980	290
0	-7	4	66.199	65.736	67.085	0.6630	0.9860	0.7980	291
0	-6	12	65.996	65.534	65.482	0.6320	0.9860	0.8000	292
-6	0	12	71.032	70.464	71.196	0.6940	0.9841	0.8000	293
-6	0	-12	67.541	67.068	67.340	0.7140	0.9860	0.8000	294
0	-6	-12	72.663	72.082	73.603	0.7590	0.9841	0.8000	295
0	-1	22	70.729	70.163	70.166	0.7450	0.9841	0.8020	296
-5	-1	14	73.664	73.075	74.378	0.7040	0.9841	0.8030	297
-1	-5	-14	74.413	73.818	74.695	0.7750	0.9841	0.8030	298
0	-5	-16	68.398	67.919	67.973	0.6830	0.9860	0.8050	299
-5	0	16	62.088	61.715	61.098	0.6220	0.9880	0.8050	300
-3	-5	5	3.127	3.127	3.866	4.2940	1.0000	0.8060	301
-5	-3	-5	3.127	3.127	3.346	4.9160	1.0000	0.8060	302
-4	-4	6	71.175	70.606	71.094	0.7040	0.9841	0.8070	303
-4	-4	-6	73.290	72.704	73.440	0.7040	0.9841	0.8070	304
-6	-2	-1	4.222	4.222	4.743	3.4880	1.0000	0.8100	305
-2	-6	1	4.223	4.223	3.703	4.4980	1.0000	0.8100	306
-6	-2	2	59.902	59.602	58.874	0.6020	0.9900	0.8120	307
-2	-6	-2	59.398	59.101	59.823	0.5810	0.9900	0.8120	308
-6	-1	10	70.907	70.340	69.207	0.7450	0.9841	0.8190	309
-1	-6	-10	74.432	73.837	73.930	0.7340	0.9841	0.8190	310
-6	-2	-4	73.126	72.541	71.747	0.7040	0.9841	0.8220	311
-2	-6	4	72.815	72.232	72.430	0.7040	0.9841	0.8220	312
-5	-2	-12	66.684	66.217	65.494	0.7240	0.9860	0.8240	313
-5	-2	12	65.426	65.033	64.597	0.6940	0.9880	0.8240	314
-2	-5	12	66.970	66.501	67.922	0.6320	0.9860	0.8240	315
-2	-5	-12	65.008	64.618	65.290	0.6730	0.9880	0.8240	316
0	-2	-22	75.251	74.574	72.481	0.7450	0.9821	0.8250	317
-2	0	22	77.178	76.483	76.357	0.8060	0.9821	0.8250	318
-5	-3	7	3.045	3.045	4.192	4.1110	1.0000	0.8250	319
-3	-1	-20	72.351	71.772	70.166	0.7040	0.9841	0.8270	320

H	K	L	FCA	FCORR	FOBS	SIGMA	YEXT	SINTH/L	N
-1	-3	20	73.039	72.455	72.155	0.7340	0.9841	0.8270	321
-2	-4	-16	68.182	67.705	68.177	0.6630	0.9860	0.8280	322
-4	-2	16	70.093	69.602	71.104	0.6940	0.9860	0.8280	323
-4	-3	-13	8.577	8.577	9.149	1.8770	1.0000	0.8280	324
-4	-1	18	65.745	65.285	66.147	0.6830	0.9860	0.8280	325
-4	-1	-18	66.831	66.363	65.280	0.6430	0.9860	0.8280	326
-1	-4	-18	67.667	67.193	67.187	0.6320	0.9860	0.8280	327
-1	-4	18	65.195	64.804	65.045	0.6430	0.9880	0.8280	328
-6	-2	5	4.301	4.301	4.988	3.4170	1.0000	0.8290	329
-6	-1	-11	14.922	14.922	13.709	1.2850	1.0000	0.8360	330
-1	-6	11	14.920	14.920	16.524	1.0810	1.0000	0.8360	331
-5	-3	-8	75.665	74.984	75.286	0.7240	0.9821	0.8370	332
-3	-5	8	72.243	71.665	72.094	0.7550	0.9841	0.8370	333
-7	0	8	68.833	68.351	67.208	0.6530	0.9860	0.8370	334
0	-7	-8	66.847	66.379	67.320	0.6320	0.9860	0.8370	335
-3	-2	-19	4.222	4.222	3.998	4.3150	1.0000	0.8420	336
-2	-3	19	4.222	4.222	6.293	2.7440	1.0000	0.8420	337
-7	-1	0	62.515	62.140	60.945	0.5810	0.9880	0.8470	338
-1	-7	0	63.319	62.939	63.485	0.6220	0.9880	0.8470	339
-2	-1	-22	67.077	66.607	64.444	0.6120	0.9860	0.8480	340
-1	-2	22	67.937	67.461	67.300	0.6530	0.9860	0.8480	341
-2	-6	7	3.860	3.860	3.295	5.3240	1.0000	0.8470	342
-4	-3	14	61.569	61.200	62.475	0.6020	0.9880	0.8490	343
-3	-4	-14	63.629	63.247	63.067	0.6530	0.9880	0.8490	344
-4	0	20	70.231	69.739	69.401	0.6830	0.9860	0.8500	345
0	-4	-20	70.275	69.783	69.442	0.6830	0.9860	0.8500	346
-5	-1	-16	65.038	64.648	64.535	0.6220	0.9880	0.8510	347
-1	-5	16	64.491	64.104	64.994	0.6630	0.9880	0.8510	348
-2	-2	21	11.930	11.930	11.934	1.5100	1.0000	0.8520	349
-2	-2	-21	11.931	11.931	12.087	1.4380	1.0000	0.8520	350
-4	-2	-17	11.614	11.614	11.149	1.5810	1.0000	0.8540	351
-2	-4	17	11.615	11.615	11.444	1.5910	1.0000	0.8540	352
-7	-1	3	3.096	3.096	4.814	3.6310	1.0000	0.8540	353
-1	-7	3	3.204	3.204	4.304	4.1410	1.0000	0.8540	354
-1	-7	-3	3.096	3.096	2.795	6.3140	1.0000	0.8540	355
-2	-6	-8	65.660	65.266	65.708	0.6320	0.9880	0.8590	356
-6	-2	8	64.531	64.144	62.516	0.6830	0.9880	0.8590	357
-3	-5	-10	56.363	56.081	56.539	0.5510	0.9900	0.8640	358
-7	0	-10	67.478	67.006	65.382	0.6430	0.9860	0.8640	359
0	-7	10	66.276	65.878	67.463	0.6020	0.9880	0.8640	360
-5	-3	-10	61.263	60.895	63.169	0.6430	0.9880	0.8640	361
-3	-2	20	55.045	54.825	55.437	0.5610	0.9920	0.8720	362
-2	-3	-20	57.749	57.660	56.804	0.4690	0.9900	0.8720	363
-6	-1	13	13.832	13.832	13.025	1.4480	1.0000	0.8720	364
-1	-6	-13	13.832	13.832	13.852	1.3260	1.0000	0.8720	365
-3	-3	-18	67.383	66.911	66.892	0.6730	0.9860	0.8730	366
-3	-3	18	69.947	69.457	69.819	0.7960	0.9860	0.8730	367
-7	-1	6	62.200	61.827	60.751	0.5920	0.9880	0.8740	368
-7	-1	-6	60.919	60.614	59.252	0.6120	0.9900	0.8740	369
-1	-7	-6	62.851	62.474	62.516	0.6730	0.9880	0.8740	370
-1	-7	6	59.221	58.925	59.680	0.5610	0.9900	0.8740	371
-5	-1	17	5.277	5.277	6.365	2.8460	1.0000	0.8750	372
-1	-5	-17	5.278	5.278	5.957	3.0290	1.0000	0.8750	373
-4	-5	1	7.697	7.697	7.395	2.4790	1.0000	0.8770	374
-5	-4	-1	7.698	7.698	8.089	2.2540	1.0000	0.8770	375
-5	-4	2	64.731	64.343	64.413	0.6830	0.9880	0.8790	376
-4	-5	-2	64.117	63.742	63.556	0.6630	0.9880	0.8790	377
-1	-2	-23	5.353	5.353	5.998	2.9070	1.0000	0.8810	378
-2	-5	15	4.897	4.897	5.549	3.3970	1.0000	0.8850	379
-2	-5	-15	5.853	5.853	5.712	3.2130	1.0000	0.8850	380
-6	-2	-10	57.262	56.976	56.875	0.6120	0.9900	0.8860	381
-2	-6	10	58.768	58.474	59.456	0.6120	0.9900	0.8860	382
-5	-4	-4	55.828	55.549	54.998	0.5200	0.9900	0.8880	383
-4	-5	4	58.748	58.454	58.548	0.5810	0.9900	0.8880	384
-4	-4	-12	56.330	56.048	56.814	0.5200	0.9900	0.8900	385
-4	-4	12	59.126	58.830	60.476	0.6320	0.9900	0.8900	386
-6	-3	0	59.661	59.363	58.783	0.6320	0.9900	0.8900	387
-3	-6	0	58.802	58.508	59.078	0.5810	0.9900	0.8900	388
-3	-1	22	56.725	56.441	56.620	0.5100	0.9900	0.8910	389
-1	-3	-22	57.957	57.667	56.692	0.5100	0.9900	0.8910	390
-6	-1	-14	61.504	61.135	60.700	0.5100	0.9880	0.8920	391
-1	-6	14	58.123	57.832	58.446	0.6220	0.9900	0.8920	392
-4	-3	-16	56.961	56.676	55.937	0.5610	0.9900	0.8940	393
-3	-4	16	60.000	59.700	60.353	0.6940	0.9900	0.8940	394
-4	-5	-5	7.266	7.266	7.558	2.5910	1.0000	0.8940	395
-5	-4	5	7.266	7.266	7.772	2.5190	1.0000	0.8940	396
-3	-6	3	5.660	5.660	5.641	3.4890	1.0000	0.8970	397
-3	-6	-3	5.681	5.681	6.334	3.0800	1.0000	0.8970	398
-8	0	-2	40.019	39.939	39.097	0.5810	0.9960	0.9000	399
0	-8	2	41.923	41.797	41.851	0.5710	0.9940	0.9000	400

H	K	L	PCA	PCORR	POBS	SIGMA	YEKT	SIMTH/L	N
-2	-6	-11	4.089	4.089	3.662	5.3450	1.0000	0.9010	401
-2	-4	-19	11.787	11.787	11.016	1.8050	1.0000	0.9070	402
-4	-1	-19	11.788	11.788	11.536	1.7650	1.0000	0.9070	403
-7	-1	-2	3.089	3.089	4.243	4.6000	1.0000	0.9070	404
-8	0	4	70.514	70.020	67.432	0.6940	0.9860	0.9090	405
0	-8	-4	70.508	72.027	73.032	0.7240	0.9841	0.9090	406
-4	0	-22	56.182	55.901	54.131	0.5000	0.9900	0.9120	407
0	-4	22	54.230	54.013	53.672	0.5510	0.9920	0.9120	408
-5	-4	-7	7.500	7.500	8.752	2.2640	1.0000	0.9120	409
-4	-5	7	7.500	7.500	9.659	2.1010	1.0000	0.9120	410
-5	0	-20	51.516	51.310	49.447	0.5410	0.9920	0.9140	411
0	-5	20	46.507	46.367	46.318	0.5510	0.9940	0.9140	412
-4	-1	-21	7.020	7.020	6.569	2.9890	1.0000	0.9160	413
-1	-4	21	7.020	7.020	7.130	2.8460	1.0000	0.9160	414
-6	-3	-6	57.339	57.052	55.804	0.5810	0.9900	0.9160	415
-3	-6	-6	54.838	54.619	54.652	0.5610	0.9920	0.9160	416
-3	-6	6	57.137	56.851	57.222	0.6120	0.9900	0.9160	417
-6	-3	6	53.428	53.214	52.887	0.5100	0.9920	0.9160	418
-4	-3	17	8.258	8.258	8.721	2.3460	1.0000	0.9180	419
-3	-4	-17	8.258	8.258	9.272	2.1520	1.0000	0.9180	420
-7	-2	1	12.347	12.347	11.322	1.7850	1.0000	0.9190	421
-2	-7	-1	12.348	12.348	12.944	1.5710	1.0000	0.9190	422
-7	-2	-2	61.210	60.904	59.843	0.5920	0.9900	0.9210	423
-2	-7	2	60.914	60.609	61.394	0.5610	0.9900	0.9210	424
-5	-4	8	50.459	50.257	50.368	0.5410	0.9920	0.9220	425
-4	-5	-8	48.300	48.155	48.266	0.5300	0.9940	0.9220	426
-3	-1	-23	7.791	7.791	7.640	2.5600	1.0000	0.9230	427
-1	-1	23	7.791	7.791	6.018	3.3860	1.0000	0.9230	428
-7	-2	4	51.620	51.414	51.092	0.5300	0.9920	0.9290	429
-2	-7	-4	48.888	48.741	49.378	0.5300	0.9940	0.9290	430
-3	-2	-22	63.345	62.965	61.914	0.6630	0.9880	0.9320	431
-2	-3	22	65.513	65.120	65.627	0.6830	0.9880	0.9320	432
-3	-5	14	60.836	60.532	61.251	0.6220	0.9900	0.9340	433
-7	0	14	52.364	52.155	51.818	0.5200	0.9920	0.9340	434
-5	-3	-14	55.899	55.620	55.488	0.5410	0.9900	0.9340	435
0	-7	-14	52.669	52.458	52.795	0.5410	0.9920	0.9340	436
-2	-4	20	60.052	59.752	60.904	0.5510	0.9900	0.9340	437
-4	-2	20	58.290	57.999	57.854	0.5810	0.9900	0.9340	438
-2	-6	13	3.334	3.334	4.294	4.8040	1.0000	0.9350	439
-6	-1	16	57.903	57.613	59.089	0.6220	0.9900	0.9350	440
-1	-6	-16	54.563	54.345	55.090	0.5300	0.9920	0.9350	441
-6	0	-18	60.053	59.753	60.058	0.5920	0.9900	0.9350	442
0	-6	18	61.092	60.787	61.608	0.6430	0.9900	0.9350	443
0	-6	-18	57.251	56.965	57.691	0.5610	0.9900	0.9350	444
-6	0	18	59.787	59.488	59.894	0.5710	0.9900	0.9350	445
-7	-2	-5	11.923	11.923	11.118	1.8360	1.0000	0.9360	446
-2	-7	5	11.923	11.923	10.394	2.0090	1.0000	0.9360	447
-8	0	-8	64.528	64.141	61.843	0.6530	0.9880	0.9430	448
0	-8	8	60.395	60.093	59.741	0.5710	0.9900	0.9430	449
-4	-4	15	0.706	0.706	2.417	8.4350	1.0000	0.9470	450
-4	-5	10	50.840	50.637	51.449	0.5920	0.9920	0.9470	451
-5	-4	-10	53.750	53.535	53.009	0.5510	0.9920	0.9470	452
-6	-3	-9	5.228	5.228	5.396	3.7540	1.0000	0.9480	453
-6	-3	9	5.286	5.286	5.110	4.1410	1.0000	0.9480	454
-3	-6	-9	5.286	5.286	5.457	3.7940	1.0000	0.9480	455
-7	-1	-12	50.848	50.645	49.939	0.5510	0.9920	0.9510	456
-7	-1	12	52.487	52.486	51.938	0.5510	0.9920	0.9510	457
-1	-7	-12	53.799	53.584	54.652	0.5810	0.9920	0.9510	458
-1	-7	12	49.436	49.238	49.766	0.5510	0.9920	0.9510	459
-2	-7	-7	11.817	11.817	13.770	1.5200	1.0000	0.9520	460
-7	-2	7	11.817	11.817	12.954	1.6220	1.0000	0.9520	461
-6	-2	14	55.972	55.692	56.743	0.5510	0.9900	0.9540	462
-2	-6	-14	54.188	53.971	55.468	0.5410	0.9920	0.9540	463
-5	-1	20	53.259	53.046	54.091	0.5510	0.9920	0.9540	464
-1	-5	-20	52.602	52.392	51.928	0.5710	0.9920	0.9540	465
-5	-2	-18	53.930	53.714	52.877	0.6430	0.9920	0.9550	466
-2	-5	18	54.623	54.405	55.141	0.5300	0.9920	0.9550	467
-5	-2	18	55.111	54.891	55.876	0.5510	0.9920	0.9550	468
-2	-5	-18	54.964	54.744	55.284	0.5510	0.9920	0.9550	469
-3	-3	21	2.316	2.316	4.519	4.5700	1.0000	0.9560	470
-3	-3	-21	2.316	2.316	3.866	5.3450	1.0000	0.9560	471
-6	-1	-17	12.354	12.354	13.148	1.6010	1.0000	0.9580	472
-1	-6	17	12.353	12.353	13.801	1.5610	1.0000	0.9580	473
-8	-1	-1	2.100	2.100	2.234	9.2410	1.0000	0.9590	474
-1	-8	-1	52.211	52.002	53.203	0.6120	0.9920	0.9610	475
-1	-8	11	6.328	6.328	6.599	2.4680	1.0000	0.9620	476
-4	-5	-12	6.527	6.528	6.344	3.3150	1.0000	0.9620	477
-2	-7	8	47.892	47.548	48.868	0.5610	0.9940	0.9620	478
-7	-2	-8	44.764	44.630	44.074	0.5810	0.9940	0.9620	479
-3	-2	23	2.274	2.274	3.386	6.2730	1.0000	0.9630	480

H	K	L	FCA	FCORR	FOBS	SIGMA	YEKT	SINR/L	N
-4	-3	-19	6.721	6.721	7.018	2.9580	1.0000	0.9670	481
-8	0	10	50.479	50.277	50.667	0.5300	0.9920	0.9670	482
0	-8	-10	44.509	44.375	45.339	0.5710	0.9940	0.9670	483
-3	-4	19	6.721	6.721	7.650	2.7950	1.0000	0.9670	484
-1	-8	4	51.385	51.179	51.592	0.5300	0.9920	0.9690	485
-8	-1	-4	49.636	49.437	48.470	0.5410	0.9920	0.9690	486
-5	-5	0	58.211	57.920	58.181	0.5200	0.9900	0.9710	487
-5	0	22	65.576	65.183	65.453	0.5610	0.9880	0.9720	488
0	-5	-22	62.811	62.434	62.189	0.6930	0.9880	0.9720	489
-5	-3	16	44.695	44.521	45.064	0.5810	0.9940	0.9750	490
-3	-5	-16	50.123	49.923	49.847	0.5410	0.9920	0.9750	491
0	-7	16	49.623	49.425	49.756	0.5710	0.9920	0.9750	492
-7	0	-16	47.805	47.662	46.757	0.5610	0.9940	0.9750	493
-5	-5	3	1.602	1.602	2.254	9.5470	1.0000	0.9770	494
-6	-4	-2	52.381	52.171	52.051	0.5300	0.9920	0.9800	495
-4	-6	2	50.854	50.651	50.827	0.5410	0.9920	0.9800	496
-7	-2	10	49.038	48.891	48.644	0.5510	0.9940	0.9860	497
-2	-7	-10	52.432	52.222	52.285	0.5410	0.9920	0.9860	498
-4	-6	-4	44.113	43.981	44.227	0.5920	0.9940	0.9880	499
-6	-4	4	44.659	44.525	43.921	0.5920	0.9940	0.9880	500
-6	-3	-12	45.948	45.810	45.951	0.5810	0.9940	0.9900	501
-3	-6	-12	49.603	49.604	50.755	0.5510	0.9920	0.9900	502
-6	-3	12	50.322	50.121	50.847	0.5810	0.9920	0.9900	503
-3	-6	12	46.750	46.610	46.849	0.5810	0.9940	0.9900	504
-2	-4	-22	47.195	47.053	46.624	0.5710	0.9940	0.9910	505
-4	-2	22	47.046	46.905	47.420	0.5610	0.9940	0.9910	506
-3	-3	-20	53.734	53.519	53.060	0.5810	0.9920	0.9930	507
-4	-3	20	53.608	53.394	54.295	0.5510	0.9920	0.9930	508
-6	-2	-16	48.225	48.080	47.858	0.5610	0.9940	0.9940	509
-4	-5	13	6.764	6.764	5.641	3.9270	1.0000	0.9940	510
-5	-4	-13	6.764	6.764	5.171	4.1620	1.0000	0.9940	511
-2	-6	16	46.009	45.871	46.033	0.5920	0.9940	0.9940	512
-6	-4	-5	9.437	9.437	8.456	2.5700	1.0000	0.9940	513
-4	-6	5	9.437	9.437	10.720	2.0300	1.0000	0.9940	514
-5	-5	-6	41.383	41.300	41.606	0.6220	0.9960	0.9950	515
-5	-5	6	43.221	43.091	42.799	0.6120	0.9940	0.9950	516
-5	-3	-17	2.477	2.477	2.336	9.6900	1.0000	0.9960	517
-3	-5	17	2.477	2.477	3.550	6.8650	1.0000	0.9960	518
-3	-7	1	4.985	4.985	6.814	3.3350	1.0000	0.9980	519
-7	-3	-1	4.985	4.985	5.141	4.3760	1.0000	0.9980	520
-3	-7	-2	45.792	45.655	46.267	0.6020	0.9940	1.0000	521
-7	-3	2	44.435	44.302	43.911	0.6220	0.9940	1.0000	522
-2	-7	11	10.668	10.668	11.750	1.9690	1.0000	1.0000	523
-7	-2	-11	10.668	10.668	11.240	2.0400	1.0000	1.0000	524
-1	-8	-8	45.647	45.715	44.900	0.6120	0.9940	1.0010	525
-8	-1	8	44.795	44.661	44.288	0.6220	0.9940	1.0010	526
-1	-6	-19	11.129	11.129	10.771	2.1320	1.0000	1.0060	527
-6	-1	19	11.129	11.129	11.673	1.9580	1.0000	1.0060	528
-3	-7	4	46.106	45.968	46.441	0.6120	0.9940	1.0070	529
-7	-3	-4	46.774	46.634	46.135	0.6020	0.9940	1.0070	530
-9	0	0	46.272	46.133	45.237	0.6020	0.9940	1.0090	531
0	-9	0	44.245	44.112	44.900	0.6120	0.9940	1.0090	532
-1	-5	22	50.074	49.874	50.276	0.5810	0.9920	1.0100	533
-5	-1	-22	48.820	48.674	48.379	0.5810	0.9940	1.0100	534
-6	-4	7	8.607	8.607	9.109	2.5400	1.0000	1.0100	535
-4	-6	-7	8.607	8.607	9.496	2.4280	1.0000	1.0100	536
-5	-4	14	49.503	49.305	50.531	0.5810	0.9920	1.0110	537
-4	-5	-14	52.321	52.112	52.561	0.5810	0.9920	1.0110	538
-4	-4	18	45.818	45.681	46.879	0.6120	0.9940	1.0130	539
-4	-4	-18	47.611	47.468	48.562	0.5920	0.9940	1.0130	540
-7	-3	5	5.143	5.143	3.284	6.9670	1.0000	1.0130	541
-3	-7	-5	5.143	5.143	6.395	3.6010	1.0000	1.0130	542
-6	-4	-8	44.108	43.976	44.421	0.6320	0.9940	1.0200	543
-4	-6	8	46.624	46.484	47.093	0.6020	0.9940	1.0200	544

12. LITERATURVERZEICHNIS

- /A1/ Abrahams, S.C., Reddy, J.M., Bernstein, J.L.: J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 997
- /A2/ Abrahams, S.C. & Marsh, P.: Acta Cryst. B42 (1986) 61
- /B1/ Bonse, U. & Hart, M.: Appl. Phys. Lett. 6 (1965) 155
- /B2/ Bonse, U. & Henning, A.: Nucl. Inst. and Meth. A246 (1986) 814
- /B3/ Becker, P.J. & Coppens, P.: Acta Cryst. A30 (1974) 129
- /B4/ Berestetski, V., Lifchitz, E. & Pitayevski, L.: "Physique théorique", Vol. IV, ed. L. Landau & E. Lifchitz (Editions Mir, 1972, Moskau)
- /B5/ Brefeld, W.: private Mitteilung
- /B6/ Bonse, U., Fischer, K.: Nucl. Inst. and Meth. 190 (1981) 593
- /C1/ Cromer, D.T. & Lieberman, D.: J. Chem. Phys. 53 (1970) 1891
- /C2/ Cromer, D.T.: J. Appl. Cryst. 16 (1983) 437
- /C3/ Cox, A.D., Beaumont, J.H.: Phil. Mag. B42 (1980) 115
- /C4/ Cole, H. & Stemple, N.R.: J. Appl. Phys. 33 (1962) 2227
- /C5/ Coster, D., Knol K.S., Prins J.A.: Z. f. Phys. 63 (1930) 345
- /C6/ Cerva, H.: Diplom-Arbeit, Universität Wien (1982)
- /D1/ Dmitrienko, V.E.: Acta Cryst., A40 (1984) 89
- /D2/ Dumitru, V.: "Programare nelinera" (Editura Academiei RSR, 1975, Bukarest)
- /E1/ Eichhorn, K.: "KRISTALL", Programmpaket zur kristallographischen Datenauswertung (1987) DESY/HASYLAB
- /F1/ Fukamachi, T., Hosoya, S., Kawamura, T. & Okunuki, M.: Acta Cryst. A33 (1977) 54
- /F2/ Fuoss, P.H., Warburton, W.K. & Bienenstock, A.: J. Non-Cryst. Sol. 35 & 36 (1980) 1233
- /G1/ Gavrilă, M.: Phys. Rev. 163 (1967) 147
- /G2/ Gavrilă, M.: Phys. Rev. A2 (1970) 1752
- /H1/ Hönig, H.: Ann. Phys. 18 (1933) 42
- /H2/ Hart, H. Siddons, D.P.: Proc. Roy. Soc. A376 (1981) 465

- /H3/ Henke, B., Lee, P., Tanaka, T., Shimambukuro, R. & Fujikawa, B.:
Atom. Nucl. Data Tables 27 (1982) 1
- /H4/ Hinz, S.: private Mitteilung
- /J1/ Jackson, J.D.: "Classical Electrodynamics" (John Wiley & Sons,
New York 1975)
- /J2/ James, F. & Ross, M.: "MINUIT"-Program, CERN Computer Centre,
Program Library No. D506 (1987)
- /K1/ Kissel, L. Pratt, R.H.: "Atomic Inner-Shell Physics",
ed. B. Crasemann (Plenum, New York, 1982) 357
- /K2/ Kirfel, A., Petcov, A., Fischer, K. & Eichhorn, K.:
Z. Kristallogr. 186 (1989) 158
- /K3/ Krebs, H.: "Grundzüge der anorganischen Kristallchemie"
(Ferdinand Enke Verlag, 1968, Stuttgart)
- /K4/ Kirfel, A.: unveröffentlichte Ergebnisse
- /K5/ Kleber, W.: "Einführung in die Kristallographie" (VEB Verlag
Technik, 1974, Berlin)
- /K6/ Kupcik, V., Wulf, R., Wendschuh, M., Wolf, A. & Pähler, A.:
Nucl. Inst. and Meth. 208 (1983) 519
- /K7/ Kirfel, A., Petcov, A., Fischer, K., Eichhorn, K.:
Z. Kristallogr., Bd. 182 (1988) 160
- /K8/ Kirfel, A., Petcov, A., Fischer, K., Eichhorn, K.:
Z. Kristallogr., Bd. 186 (1989) 158
- /L1/ Le Page, Y., Gabe, E.I. & Calvert, L.D.: J. Appl. Cryst. 12
(1979) 25
- /M1/ Matthias, B.T. & Remeika, J.P.: Phys. Rev. 6 (1949) 1886
- /M2/ Megaw, H.D.: Acta Cryst. A24 (1968) 583
- /M3/ Mattheiss, L.F.: Phys. Rev. B6 (1972) 4740
- /M4/ McIntyre, G.J.: Acta Cryst. A35 (1979) 260
- /O1/ O'Bryan, H.M., Gallagher, P.K. & Brandle, C.D.: J. A. Ceram. Soc.
68 (1985) 493
- /P1/ Parker, J.C. & Pratt, R.H.: Phys. Rev. A 29 (1984) 152
- /P2/ Paufler, P.: "Physikalische Kristallographie" (Akademie Verlag,
Berlin, 1986)
- /P3/ Petcov, A., Kirfel, A. & Fischer, K.: Z. Naturforsch.
43a (1988) 388
- /P4/ Petcov, A., Kirfel, A. Fischer, K., Adiwidjaja G.:
Z. Kristallogr., Bd. 182 (1988) 242

- /P5/ Petcov, A., Kirfel, A. Fischer, K.:
Z. Kristallogr., Bd. 186 (1989) 230
- /R1/ Rüber, A: "Current Topics in Materials Science", Vol. 1,
ed. E. Kaldis (North-Holland, Amsterdam, 1978) 481
- /S1/ Smend, F., Schaupp, D., Czerwinski, H., Schumacher, M.,
Millhouse, A.H. Kissel, L.: Phys. Rev. A36 (1987) 5189
- /S2/ Stewart, R.F.: Acta Cryst. A32 (1976) 565
- /S3/ Stevenson, A.W. & Barnea, Z.: Acta Cryst. A39 (1983) 538
- /S4/ Schäfer, G.F. & Fischer, K.F.: Z. f. Kristallogr. 162 (1983) 273
- /S5/ Smend, F., Schaupp, D., Cerwinski, H., Millhouse, A.H.,
Schenk-Strauss, H.: Bericht DESY SR-84-003 (1984)
- /S6/ Soules, T.F., Kelly, E.J. & Vaught, D.M.: Phys. Rev. B6 (1972)
1519
- /S7/ Shurcliff, W.: "Polarized Light" (Harvard University Press, 1966,
Cambridge)
- /T1/ Templeton, D.H., Templeton, L.H.: Acta Cryst. A38 (1982) 62
- /T2/ Templeton, D.H., Templeton, L.K.: Acta Cryst. A43 (1987) 573
- /T3/ Templeton, D.H., Templeton, L.K.: Acta Cryst. A36 (1980) 436
- /T4/ Templeton, D.H., Templeton, L.K.: Acta Cryst. A41 (1985) 365
- /W1/ Wicks, B.J. & Lewis, M.H.: Phys. Stat. Sol. 26 (1968) 571
- /W2/ Woolfson, M.M.: "An Introduction to X-Ray Crystallography"
(Cambridge University Press, 1970, London)
- /X1/ "International Tables for X-Ray Crystallography" (The Kynoch
Press, 1974, Birmingham)

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. K.F. Fischer gilt mein besonderer Dank sowohl für die Überlassung des Themas und die freundliche Betreuung, als auch für gewährte Freiheit bei der Ausgestaltung der Problemstellung und Durchführung der Experimente.

Außerdem möchte ich Herrn Priv. Doz. Dr. A. Kirfel für die ständige Bereitschaft zur intensiven Diskussion, die unermüdliche Hilfe bei der Durchführung der Messungen und seine stets konstruktive Kritik, die die Entstehung dieser Arbeit besonders gefördert haben, danken.

Für das hervorragende Arbeitsklima und die vielseitige Unterstützung während der Experimente bedanke ich mich bei Frau Dipl. Min. Margit Grotepaß-Deuter und Herrn Dipl. Ing. S. Hinz.

Herrn Dr. A. Millhouse, von dem ich sehr viel über das Zwei-Achsen-Diffraktometer und über die Experimente mit Synchrotronstrahlung gelernt habe, drücke ich hiermit meinen Dank aus.

Für die Bereitstellung von kristallographischen Auswertungsprogramme und die freundliche Ratschläge und Hinweise bedanke ich mich bei Herrn Dr. K. Eichhorn.

Den Mitarbeitern des HASYLAB möchte ich für die mir stets gewährte Hilfsbereitschaft ebenfalls danken.

Von den am Zwei-Achsen-Diffraktometer tätigen Mitarbeitern des Instituts für Experimentelle Physik I der Universität Dortmund wurde ich bei der Lösung experimenteller Probleme unterstützt, ihnen sei hiermit gedankt.

Den Herren Dr. J. Albers und Dr. A. Feisst danke ich für die Herstellung und Präparation von Kristallen.

Schließlich möchte ich mich beim Bundesminister für Forschung und Technologie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit bedanken.



