

# Strukturen und Phasen des $\beta$ -Eukryptits sowie die Sammlung von Beugungsdaten mit axialen q-Scans

Dissertation zur Erlangung des Grades „Doktor der Naturwissenschaften“  
Am Fachbereich 23, Geowissenschaften der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz  
Mainz, 2002

Johannes Birkenstock  
geb. in Essen

---

Datum der mündlichen Prüfung: 23. Juli 2002

<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>IX</b>
<b>Verwendete Abkürzungen und Konventionen.....</b>	<b>XI</b>
<b>1 Die Eukryptit-Familie: Literatur und Voruntersuchungen .....</b>	<b>1</b>
1.1 Vorkommen und ausgewählte Eigenschaften.....	1
1.2 Eukryptit im Rahmen der gestopften SiO <sub>2</sub> -Strukturen.....	3
1.3 Mischkristalle, stabile und metastabile Eukryptite.....	4
1.4 Phasen im metastabilen Regime des β-Eukryptits.....	6
1.4.1 Modifikationen bei Raumtemperatur und Normaldruck.....	6
1.4.2 Die Raumtemperaturphase des β-Eukryptits .....	7
1.4.2.1 Merkmale des Beugungsbildes.....	7
1.4.2.2 Das Strukturmodell des β-Eukryptits .....	8
1.4.2.3 Domänenstruktur des β-Eukryptits .....	10
1.4.2.4 Zweifel an der hexagonalen Symmetrie.....	11
1.4.3 Druckabhängige Phasenumwandlungen .....	12
1.4.4 Temperaturabhängige Phasen des β-Eukryptits.....	12
1.4.4.1 Phasenumwandlungen .....	12
1.4.4.2 Überlegungen und Modelle zu den Phasenumwandlungen .....	14
1.4.4.3 Vergleich zwischen Hoch- und Tiefphase.....	17
1.4.4.4 Gitterkonstanten und Thermische Ausdehnung: Systematisierung der Literaturdaten.....	18
1.4.4.5 Thermische Ausdehnung: Modelle zur Erklärung des anormalen Verhaltens.....	21
1.4.5 Phasenübergänge im LAS-System (Li <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·nSiO <sub>2</sub> ).....	22
1.4.6 β-Eukryptit-Phasenmodell: Schlussfolgerungen aus dem Literaturüberblick für β-Eukryptit.....	26
1.4.6.1 Das a/c-Verhältnis der Gitterkonstanten reflektiert den Typ des β-Eukryptits.....	26
1.4.6.2 Analogie zwischen Änderung des Ordnungszustandes und Änderung der Temperatur .....	27

---

1.4.6.3	Analogie zwischen Änderung der chemischen Zusammensetzung im System $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ und Änderung der Temperatur .....	28
1.4.6.4	Unabhängige Bestätigungen und Grenzen der beiden Analogien.....	29
1.4.6.5	$\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell: Modell zur Erklärung der uneinheitlichen Literaturdaten.....	30
1.4.6.6	Besondere Beobachtungen im Lichte des einheitlichen $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodells.....	32
1.4.6.7	Schlussfolgerungen für Analysen des $\beta$ -Eukryptits.....	33
1.5	Synthese, Proben und chemische Analysen.....	34
1.5.1	$\beta$ -Eukryptitproben und ihre Herstellung .....	34
1.5.2	Chemische Analysen .....	37
1.5.2.1	Messungen und Ermittlung der statistischen Fehler .....	37
1.5.2.2	Großer Kristall .....	40
1.5.2.3	Kleiner Kristall.....	40
1.5.2.4	Interpretation der Ergebnisse .....	41
1.5.3	Optische Untersuchungen .....	42
1.5.4	Röntgenographische Charakterisierung der Einkristallproben bei Raumtemperatur.....	46
1.5.4.1	Nachweis verschiedener struktureller Zustände aus Filmaufnahmen.....	46
1.5.4.2	Nachweis verschiedener struktureller Zustände aus Messungen der Gitterkonstanten.....	49
<b>2</b>	<b>Temperaturabhängige Untersuchungen des <math>\beta</math>-Eukryptits.....</b>	<b>53</b>
2.1	Das Verhalten der metrischen Größen abhängig von der Temperatur ..	54
2.2	Thermische Analysen .....	59
2.2.1	DSC .....	60
2.2.1.1	Reproduzierbarkeit des Analysegerätes .....	60
2.2.1.2	DSC-Untersuchungen an $\beta$ -Eukryptit-Proben.....	61
2.2.2	DTA .....	63
2.2.2.1	Reproduzierbarkeit des Analysegerätes .....	63



2.2.2.2	DTA-Untersuchungen an $\beta$ -Eukryptit-Proben .....	64
2.3	Untersuchung von $T_3$ : Temperversuche .....	67
2.3.1	Versuchsbeschreibung und Hintergründe.....	67
2.3.2	Temperaturbehandlungen nahe $T_3$ .....	68
2.3.3	Zusammenfassung der Untersuchung der $T_3$ -Umwandlung .....	73
2.4	Die Phasenübergänge bei $T_0$ , $T_1$ und $T_2$ .....	74
2.4.1	Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.....	75
2.4.2	Zur Extraktion der untersuchten Parameter aus q-Scans .....	77
2.4.3	Die Beugungsbilder von Euc6, Euc37C und K7 bei gleichem a/c-Verhältnis.....	78
2.4.4	Experimentelle Befunde in den temperaturabhängigen Messungen .....	81
2.4.4.1	Intensitätsdiagramme .....	81
2.4.4.2	q(T)- und w(T)-Diagramme.....	84
2.4.4.3	Der juvenile Zustand und das $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell .....	87
2.4.5	Steckbrief der Ausheilungsvorgänge juveniler Proben .....	89
2.4.6	Baufehler als Ursache für die Reflexverbreiterung .....	92
2.4.7	Zur Interpretation der beobachteten Phasenübergänge .....	94
2.4.7.1	Der Phasenübergang bei $T_0$ im Lichte der Landautheorie .....	94
2.4.7.2	Diskussion des Übergangscharakters .....	99
2.4.7.3	Stabilitätsbereich der modulierten Phase und Phasenabfolge.	100
2.4.7.4	Hypothesen zur Phasenabfolge.....	105
<b>3</b>	<b>Die Beugungsprofile der modulierten Phase und das <i>least squares</i>- Verfahren .....</b>	<b>109</b>
3.1	Typische Reflexprofile der hier untersuchten Proben .....	109
3.2	Das <i>least squares</i> -Verfahren .....	110
3.2.1	Grundlagen.....	110
3.2.2	Konvergenz, Konvergenzprobleme und ihre Vermeidung .....	112
3.2.3	Anforderungen an ein Verfeinerungsprogramm für ein große Zahl von Datensätzen und ihre Berücksichtigung in GKLS .....	113
3.2.4	Modellfunktionen in GKLS: Zum Problem der Ableitungen.....	115

---

3.3	Analyse der Einkristallbeugungsprofile .....	116
3.3.1	Beugung in der maßstäblichen Ewaldkonstruktion .....	116
3.3.2	Normale Integration von Intensitäten und Beiträge zum Beugungsprofil eines Reflexes .....	119
3.3.3	Entstehung normaler Reflexbreiten .....	123
3.3.3.1	Habitus und Divergenz .....	124
3.3.3.2	Reflexaufspaltung durch Verteilung $I(\lambda)$ von Laboranoden .....	126
3.3.4	Zur Faltung von Profildfunktionen .....	126
3.3.5	Interpretation der Verbreiterung der Satellitenreflexe .....	129
3.3.5.1	Charakteristika des Reflexprofils für breite reziproke Gitterpunkte .....	130
3.3.5.2	Die Gitterfunktion für kleine Kohärenzlängen: Profilform, Breite und Intensität .....	135
3.3.5.3	2. Bestimmung der Kohärenzlänge der modulierten Struktur in K7 .....	139
3.3.6	Zur Legitimierung der Integration verbreiteter Reflexe .....	143
3.3.7	Zusammenfassung und experimentelle Berücksichtigung .....	144
3.3.7.1	Vergleichende Übersicht über die Beiträge zur Reflexbreite ...	144
3.3.7.2	Apparative Berücksichtigung der Breiten $\Delta\omega$ und $\Delta 2\theta$ beim CAD4 .....	146
3.4	Zur Richtigkeit integraler Intensitäten aus Profilanpassungen mittels <i>least squares</i> -Verfahren .....	149
3.4.1	Parameterkontrolle durch Simulation von überlappenden Reflexen .....	149
3.4.2	Bedeutung der Verfeinerungen für die Datenanalyse .....	153
3.4.3	Zur Verwendbarkeit von Triplett-Scans für die <i>least squares</i> - Analyse .....	154
<b>4</b>	<b>Datensammlung mit „axialen q-Scans“ .....</b>	<b>159</b>
4.1	Axiale q-Scans im Vergleich zu herkömmlichen Scans .....	159
4.2	Eigenschaften und Notwendigkeit axialer q-Scans .....	163
4.3	Die Vorbereitung axialer q-Scans für das CAD4-Goniometer .....	165
4.3.1	Wahl der Steuerparameter .....	165

---

4.3.2	Erstellung von $hklPsi$ -Listen für das CAD4 .....	167
4.3.3	Messprobleme am CAD4: Kollisionen und Winkelbegrenzungen	170
4.3.3.1	Grundlagen: Berechnung von Goniometerpositionen, Korrektur der Herstellerangaben .....	172
4.3.3.2	Zur Behandlung zu großer $\chi$ -Winkel und des durch den Ofen erweiterten Bereichs von verbotenen Winkelkombinationen ...	175
4.3.3.3	Zur Behandlung des Überstreichens kollisionsträchtiger Winkelkombinationen beim Wechsel zwischen zwei q-Scans .	177
4.3.4	Listen für die Datensammlung mit axialen q-Scans .....	179
4.4	Datenextraktion aus axialen q-Scans .....	182
4.4.1	Vorbereitung: Einlesen der Messdaten in eine GKLS-Tabelle .....	182
4.4.2	Das Startmodell: Modellentwicklung aus beobachtetem Verhalten von Parametern .....	183
4.4.2.1	Untergrund und Störreflexe .....	184
4.4.2.2	Die verwendete Gesamtfunktion und die zugehörige Nomenklatur .....	186
4.4.2.3	Startwerte für den Untergrund .....	188
4.4.2.4	Startwerte für die Reflexpositionen .....	189
4.4.2.5	Startwerte für die Reflexbreiten .....	190
4.4.2.6	Startwerte für die Reflexintensitäten .....	193
4.4.2.7	Startwerte für die Mischungsparameter .....	193
4.4.2.8	Verfeinerungsstrategie und Startparameterübersicht .....	194
4.4.3	Kontrolle der Ergebnisse .....	195
4.4.4	Behandlung von Störreflexen .....	199
4.5	Skalierung der Daten aus axialen und Standard- $\omega$ -Scans .....	205
4.5.1	Vergleich der Intensitäten aus Standard- $\omega$ - und axialen q-Scans	206
4.5.1.1	Hauptreflexe .....	206
4.5.1.2	Satellitenreflexe .....	211
4.5.2	Skalierungsgesetz .....	214
4.5.2.1	Die Ursache für die $I_N/I_{OH}$ -Beugungswinkelabhängigkeit .....	214

---

4.5.2.2 Die Ursache für die Beugungswinkelabhängigkeit der Verhältnisse $I_{oH}/I_{qH}$ und $I_{oS}/I_{qS}$ .....	217
4.5.2.3 Das Skalierungsgesetz für Daten aus axiale q-Scans .....	219
4.5.2.4 Konsequenzen aus dem Skalierungsgesetz .....	220
4.6 Ausgabe der Daten mit Lp-Korrektur und Skalierung .....	221
4.7 Zeitabhängige Korrektur der Intensitätsdaten aus axialen q-Scans .....	225
4.8 Diskussion des neuen Verfahrens .....	228
<b>5 Strukturuntersuchungen .....</b>	<b>231</b>
5.1 Messdaten .....	232
5.2 Die Symmetrie der Beugungsdaten .....	234
5.3 Modellüberlegungen .....	241
5.3.1 Wodurch entstehen die a-Reflexe? .....	241
5.3.1.1 Vergleich: Hoch- und Raumtemperaturphase .....	242
5.3.1.2 Beugungsbilder reduzierter Modelle .....	245
5.3.2 Pseudotranslationen als zusätzliche Strukturinformation .....	248
5.3.2.1 Ableitung aller möglichen Kombinationen von Translationen ..	248
5.3.2.2 Analyse der Translationen im Strukturmodell von TSCHERRY ET AL., 1972b .....	251
5.3.2.3 Aufsuchen eines Startmodells, das zusätzliche Translationen berücksichtigt .....	253
5.3.3 Ableitung der 2. Konfiguration nach BÖHM .....	259
5.3.4 Ableitung aus dem Tiefquarzmodell .....	262
5.4 Strukturanalysen .....	264
5.4.1 Verfeinerungsergebnisse: Übersicht .....	265
5.4.2 Vergleich der TSCHERRY ET AL.-basierten Modelle für verschiedene RT-Datensätze .....	267
5.4.3 Zu den niedersymmetrischen Modellen für die RT-Phase .....	270
5.4.4 Vergleich des optimierten RT-Strukturmodells Nr. 3 mit dem TSCHERRY ET AL.-Modell .....	271
5.4.5 Gibt es eine zweite Konfiguration nach BÖHM? .....	277
5.4.6 Die gemittelte Struktur bei 345 °C .....	278

---

5.4.7 Die Bestimmung der Modulationswellenlänge .....	285
5.4.8 Zusammenfassung der Modellrechnungen.....	286
<b>Verzeichnisse .....</b>	<b>289</b>
Literaturverzeichnis.....	289
<b>Anhang .....</b>	<b>297</b>
Tabellarische Übersicht über $\beta$ -Eukryptite in der Literatur .....	297
Verwendete Computerprogramme.....	303
Least squares-Analyse mit GKLS .....	304
Implementierte Funktionen und ihre partiellen Ableitungen .....	307
Ablaufschema für Strukturvergleiche mit ZellTran .....	313
<b>Danksagung.....</b>	<b>315</b>



# Zusammenfassung

---

Einige bisher rätselhaft anmutende Unterschiede im physikalischen Verhalten des  $\beta$ -Eukryptits, wie z.B. unterschiedlichste Umwandlungstemperaturen oder Beugungsbilder, sind nach den Ergebnissen dieser Arbeit bis zu einem gewissen Grade vorhersagbar geworden. Den Schlüssel zur Auflösung des Rätsels lieferten die zahlreichen unterschiedlichen Beobachtungen selbst, von denen in der Literatur berichtet wird: Durch Auftragung der  $a/c$ -Verhältnisse aus den berichteten Gitterkonstanten gegen den berichteten Strukturtyp war erstmals eine klare Korrelation physikalischer Eigenschaften möglich. Weitere durchgeführte Vergleiche berichteter Eigenschaften führten zu der Erkenntnis, dass eine Zunahme des  $\text{SiO}_2$ -Anteils ähnlich wirkt wie eine auf andere Weise herbeigeführte Zunahme der Si-/ Al-Unordnung oder die Zunahme der Temperatur. Das betrifft unter anderem  $a/c$ -Verhältnisse, Ausdehnungskoeffizienten, den Strukturtyp, Übergangstemperaturen und die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit. Diese Eigenschaften verhalten sich bei verschiedenen Temperaturen in gleichartiger Weise – ein Zusammenhang, der im „ $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell“ zusammengefasst wird.

Grenzen für die Analogie der Wirkungsweisen wurden dagegen für die Durchmesser der Antiphasendomänen (berichtet von KRAUSE, 1982 und MÜLLER, 1979), die Gestalt der Satellitenreflexe, die damit korrespondierende Fernordnung der modulierten Struktur sowie (nach NAGEL UND BÖHM, 1982) für die absoluten Werte der Ionenleitfähigkeit und ihre Anisotropie beobachtet. Die Grenzen werden aller Wahrscheinlichkeit nach durch den Si-/ Al-Ordnungsgrad der Probe bestimmt. Er wird durch Zunahme des  $\text{SiO}_2$ -Anteils, durch Tempern oder Synthese bei Temperaturen oberhalb von  $T_3$  (ca. 1150 °C) oder Synthese aus der Glasphase in einem beliebigen, allerdings nicht leicht zu manipulierenden Grade eingestellt.

Nur eine der beiden die Ordnung bestimmenden Variablen, die chemische Zusammensetzung, kann z.B. in Form des Al-/ Si-Verhältnisses zuverlässig bestimmt werden. Der Ordnungsgrad bestimmt sowohl die im  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell formulierten Ähnlichkeiten als auch die Abweichungen davon und bewirkt vor allem, dass physikalische Eigenschaften in jedem graduellen Maße zwischen den Extremen auftreten können. Über den Querschnitt großer Einkristalle wurden erheblich variierende Al-/ Si-Verhältnisse gemessen, die das Phänomen erklären, dass unterschiedliche Zustände im gleichen Kristall auftreten.

Der klare Blick auf diese Zusammenhänge wurde z.T. durch irreversible Phänomene in den  $\beta$ -Eukryptit-Proben verstellt. Bei allen hier untersuchten Proben wurden Ausheilungsprozesse beobachtet, die bei der ersten Erwärmung bis zu einigen 100 °C vor sich gingen und die durch wiederholte thermische Analysen und temperaturabhängige Registrierung von Gitterkonstanten, Reflexintensitäten aller Reflexklassen und die Halbwertsbreiten der sogenann-

ten a-Überstrukturreflexe nachgewiesen werden konnten. Erst nach der thermischen Ausheilung waren die reversiblen Prozesse widerspruchsfrei zu studieren.

Für die hier untersuchten Proben konnte völlige Übereinstimmung mit den Postulaten des  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodells beobachtet werden, d.h. sowohl für die Analogien als auch für die Grenzen. Eine verminderte Si-/Al-Fernordnung ist trotz beobachteter Überstruktur bereits aufgrund der chemischen Analyse zu erwarten, und tatsächlich sind die a/c-Verhältnisse, die Ausdehnungskoeffizienten, die Übergangstemperaturen und sogar die Details der ermittelten Strukturmodelle völlig im Einklang mit dem  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell. Es genügt daher, eine  $\beta$ -Eukryptit-Probe thermisch auszuheilen und dann ihr a/c-Verhältnis zu bestimmen, um weitreichende Voraussagen über ihren Ordnungszustand, über ihr Verhalten bei hohen Temperaturen oder andere physikalische Eigenschaften zu ermöglichen.

Die modulierte Phase hat Bestand zwischen  $T_2$  (unten) und  $T_1$  (oben). Beide Temperaturen variieren abhängig vom Ordnungsgrad der Probe stark und waren auch nicht scharf zu bestimmen, so dass hier auf die Angabe numerischer Werte verzichtet wird. Die Übergangstemperatur  $T_0$  in die Raumtemperaturphase liegt eindeutig zwischen  $T_2$  und  $T_1$ , d.h. die modulierte und die Überstruktur koexistieren im Intervall  $T_0 > T_2$ . Die Charaktere der Umwandlung wurden einer Betrachtung im Rahmen der Landautheorie unterzogen, konnten damit aber im Falle von  $T_2$  und  $T_1$  gar nicht behandelt werden, und im Falle von  $T_0$  nicht abschließend aufgeklärt werden. Die Phasenabfolge, die hysteresefreie Reversibilität (im Rahmen der Beobachtungsgenauigkeit) sowie die Korrelation zwischen den absoluten Temperaturen und dem a/c-Verhältnis konnten dagegen klar etabliert werden. Auch findet sich beispielsweise für  $q(T_0)$  stets ein Wert von ca.  $1/6$ .

Der unglückliche Zufall, dass es ein Kristall mit intermediärem Ordnungsgrad war, von dem ein Datensatz aufgezeichnet werden sollte, hatte im Nachhinein sehr positive Folgen: Dessen Satellitenreflexe sind durch verminderte Fernordnung massiv verbreitert, wie durch eine eingehende Analyse von normalen und verbreiterten Reflexprofilen mit großer Sicherheit aufgeklärt werden konnte. Dazu wurden mit Hilfe maßstabgerechter Zeichnungen der Verhältnisse im reziproken Raum und einer Analyse der Gitterfunktion klare Vorstellungen über das beugungswinkelabhängige Verhalten von Reflexbreiten und -profilen dieser unterschiedlichen Reflexprofiltypen entwickelt. Die Kohärenzlänge der modulierten Struktur, also die Zahl der ungestört ausgebildeten Perioden, konnte auf zwei unabhängige Weisen zu Werten von 11 bis 16 bestimmt werden. Der Unterschied zwischen den Kohärenzlängen zweier unterschiedlicher Kristalle korrespondiert sehr gut mit den übrigen Beobachtungen im Sinne des  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodells.

Da die verbreiterten Satellitenreflexprofile miteinander und mit den dazwischen liegenden Überstrukturreflexen zu Triplets überlappen, wurde mit axialen q-Scans ein neuartiges Verfahren erarbeitet, um sie gemeinsam adäquat aufzeichnen und anschließend auswerten



zu können. Damit einher ging die Entwicklung zahlreicher methodischer Details, wie z.B. die Erstellung und die serielle Auswertung von derartigen Massendaten, die Programmierung eines flexiblen Analyseprogramms (GKLS) bis hin zur Etablierung einer Gesetzmäßigkeit, mit der diese Daten auf Daten skaliert werden können, die mit Standard- $\omega$ -Scans gewonnen wurden.

Der Strukturanalyse gingen eingehende Untersuchungen der Datensätze und der veröffentlichten Strukturmodelle voraus, mit denen unter anderem Zweifel an der hexagonalen Symmetrie mit größtmöglicher Sicherheit ausgeräumt werden konnten. Im Zusammenhang damit entstanden die Programme ZellTran, KoSys und TwinTest und ein aus einer Arbeit von NIGGLI (1959) hervorgegangenes Verfahren zur Analyse der Translationen in Strukturmodellen und Beugungsdatensätzen.

Mit ZellTran ist unter anderem die Ableitung von Strukturmodellen wesentlich erleichtert worden, wie z.B. durch die Bestimmung einer zweiten Konfiguration des  $\beta$ -Eukryptit-Modells demonstriert wird. Die Vorstellung von einer zweiten Konfiguration ist ein hoffnungsvoller Ansatz zur Analyse der modulierten Struktur, der hier aber nicht verifiziert werden konnte. Des weiteren wurden Strukturfaktorrechnungen und Modellvergleiche mit Hilfe von ZellTran durchgeführt und visualisiert, die die klare Schlussfolgerung erlaubten, dass primär Rotationen der starren Gerüsttetraeder die Überstruktur erzeugen und daher wahrscheinlich auch für die Modulation verantwortlich sind. Der Beitrag der Li-Ionen wurde in der Literatur häufig hervorgehoben, entpuppte sich hier jedoch als geringfügig und kann vermutlich als rein reaktiver Beitrag verstanden werden.

Im Rahmen der Strukturanalysen wurde die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse anhand verschiedener Datensätze und Startmodelle sichergestellt. Auch hiermit war kein Hinweis auf eine Symmetrierniedrigung des  $\beta$ -Eukryptits zu entdecken. Die Analysen führten außerdem zu Strukturmodellen, die im Falle der Raumtemperaturphase nahe an dem Modell von TSCHERRY ET AL. (1972b) lagen, im Falle der gemittelten Struktur der modulierten Phase nahe am Hochphasenmodell von GUTH UND HEGER (1979). Die Abweichungen von diesen Modellen bei den beiden Temperaturen belegten wiederum ein intermediäres Verhalten, das ganz und gar dem  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell Rechnung trägt.

Die Strukturanalyse der modulierten Phase wurde durch die Bestimmung der gemittelten Struktur und die genaue Bestimmung des  $q$ -Wertes (0.161(8)) für den nahe  $T_0$  aufgezeichneten Datensatz vorbereitet. Einige andere Fragen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend bearbeitet werden. Das betrifft das auch in anderen Arbeiten behandelte optische Verhalten des  $\beta$ -Eukryptits, gewisse Details zu den Umwandlungen bei  $T_3$  wie auch bei  $T_2$ ,  $T_0$  und  $T_1$  sowie die Bestimmung der modulierten Struktur selbst.



## Verwendete Abkürzungen und Konventionen

a, c	Skalare Gitterkonstanten im realen Raum
<b>a, c</b>	Gittervektoren im realen Raum
a*, c*	Skalare Gitterkonstanten im reziproken Raum
<b>a*, c*</b>	Gittervektoren im reziproken Raum
CAD4	Vierkreis-Einkristalldiffraktometer der Firma Enraf-Nonius
Dezimaltrennzeichen	Durchgängig Punkt statt Komma.
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i>
DTA	Differenzthermoanalyse
EMS	Elektronenstrahlmikrosonde
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> , Volle Halbhöhenbreite eines Reflexprofils.
F N-M	F = Formel, N = Kap., M = Nr. Z.B. „F 1-1“.
h, k, l oder HKL	Drei ganze Zahlen zur Indizierung des reziproken Gitters in $R^3$ .
<b>H</b>	$= h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = \sum_i h_i \mathbf{a}_i^*$ . Oft wird die Basis nicht explizit benötigt. Dann $\mathbf{h} = (h \ k \ l)$ .
LAxS	$\beta$ -Eukryptit-Kurznotation für das Verhältnis $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:x\text{SiO}_2$
$2\theta/2\theta_{hkl}$	Beugungswinkel/ $\sim$ des Reflexes (h k l)
T <sub>0</sub> , T <sub>1</sub> , T <sub>2</sub> , T <sub>3</sub>	Phasenumwandlungstemperaturen des $\beta$ -Eukryptits
TDS	Thermisch diffuse Streuung
TEM	Transmissionselektronenmikroskop



# 1 Die Eukryptit-Familie: Literatur und Voruntersuchungen

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen befassen sich mit  $\beta$ -Eukryptit, der Hochphase des  $\text{LiAlSiO}_4$ . Da sich einige Hypothesen und Schlussfolgerungen zum Umwandlungsverhalten dieser Phase aus dem Verhalten verwandter Phasen ableiten, wird der  $\beta$ -Eukryptit hier zuerst in einen größeren Rahmen gestellt.

## 1.1 Vorkommen und ausgewählte Eigenschaften

Die natürlich vorkommende Variante des  $\text{LiAlSiO}_4$  – der rhomboedrische  $\alpha$ -Eukryptit – wurde von BRUSH UND DANA (1881, Abb. 1-1) in zersetzten, pegmatitischen Spodumenen als Pseudomorphose von Albit und Eukryptit nach Spodumen entdeckt. Sinnigerweise wurde der Name daher aus dem Griechischen  $\epsilon\upsilon\kappa\rho\upsilon\pi\tau\omicron\sigma$  (= „wohlverborgen“) abgeleitet.

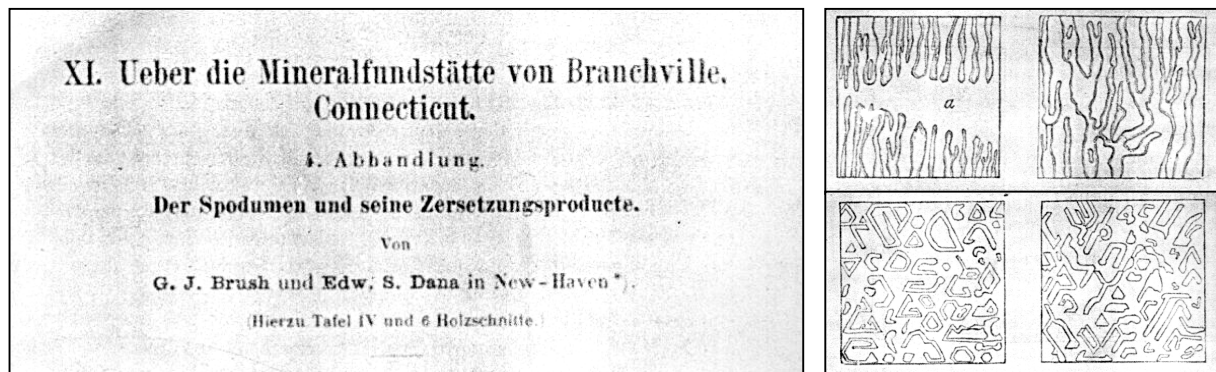


Abb. 1-1: Teil der Titelseite (**links**) und Dünnschliffzeichnungen (**rechts**) aus dem Artikel von BRUSH UND DANA (1881), in dem der Eukryptit erstmals beschrieben wurde. **Rechts:** Bei 300-facher Vergrößerung zeigt er „orientierte Fasern“ (**oben**, „a“ = Albit) und trigonale Querschnitte (**unten**). Die Matrix besteht aus Albit.

In den Strukturarbeiten von HESSE (1985) und DANIELS UND FYFE (2001) werden weitere Pegmatite als Fundorte von Einkristallen angegeben, z.B. in Bikita, Simbabwe und Vishnjakovskoje, Sibirien. Synthetische Exemplare bilden nach HESSE morphologisch hexagonale Prismen.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die hexagonale Variante  $\beta$ -Eukryptit. SCHÖNHERR UND SCHEDLER (1977) schreiben HAUTEFEUILLE UND PERREY (1890) die erste  $\beta$ -Eukryptit-Synthese zu.

Er wurde 1948 auch von WINKLER im Flussverfahren hergestellt und zunächst von ihm irrtümlich als identisch zum natürlichen Eukryptit betrachtet.  $\beta$ -Eukryptit kommt ausschließlich in synthetischer Form vor und zeigt im Habitus typischerweise hexagonale Bipyramiden (vgl. Abb. 1-12, S. 36). Vom  $\alpha$ -Eukryptit unterscheidet er sich nach WINKLER (1953) hinsichtlich seines Strukturtyps, seiner Symmetrie, geringeren Dichte und optischen Eigenschaften (Tab. 1-1).

Tab. 1-1: Vergleich einiger Eigenschaften von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eukryptit nach WINKLER (1948, 1953)

	$a_0$ [Å]	$c_0$ [Å]	Symmetrie	D [g/cm <sup>3</sup> ]	$n_o$	$n_e$	$\Delta n_{e-o}$
<b><math>\alpha</math>- Eukryptit</b>	13.53	9.04	Phenakit-Typ, $R \bar{3}$	2.63	1.572	1.587	+0.015
<b><math>\beta</math>-Eukryptit</b>	5.27 <sup>1</sup>	11.25	Hochquarz- Typ, $P 6_2 2 2^2$	2.31	1.524	1.514	-0.005

Durch ungewöhnliche weitere Eigenschaften hat  $\beta$ -Eukryptit immer wieder das Interesse der Forscher gefunden. Die negative thermische Ausdehnung, die in Abschnitt 1.4.4.4 näher behandelt wird, macht man sich beispielsweise in Glaskeramiken zu Nutze. BEALL (1994) berichtet, dass darin 2.7 bis 4.2 Gew%  $Li_2O$  enthalten sind und vor allem  $\beta$ -Quarz-Mischkristalle kristallisieren, d.h. vom Typ  $\beta$ -Eukryptit. Typische Anwendungen solcher Glaskeramiken reichen von Kochfeldern und durchsichtigem, über einen Temperaturbereich von 700 K ausdehnungsfreiem Kochgeschirr bis zu Spiegeln für Weltraumteleskope. BÖHM (1975) berichtete über die ausgeprägt anisotrope Li-Ionenleitfähigkeit, die parallel zur c-Achse um bis zu vier Größenordnungen größer ist als senkrecht dazu. Durch die hohen absoluten Werte kam  $\beta$ -Eukryptit gar als „Superionenleiter für neue Batteriekonzepte“ in Betracht (GUTH 1979).

Durch Messung des optischen Drehvermögens an den von ihm synthetisierten  $\beta$ -Eukryptiten stellte WINKLER (1948) deren Enantiomorphie fest. Dadurch konnte er den  $\beta$ -Eukryptit unter Berücksichtigung der Lauesymmetrie des Beugungsbildes als Überstruktur des Hochquarzes charakterisieren und ein mittlerweile weitgehend bestätigtes Strukturmodell

<sup>1</sup> WINKLER hatte im Gegensatz zu BUERGER (1948) keine Überstrukturreflexe beobachtet, die die a-Gitterkonstante verdoppeln, vgl. Kap 1.4.2.

<sup>2</sup> Zur genannten Raumgruppe  $P 6_2 2 2$  ist  $P 6_4 2 2$  die enantiomorphe Raumgruppe. Entsprechend kristallisiert  $\beta$ -Eukryptit in beiden energetisch äquivalenten Strukturen. So haben GUTH UND HEGER (1979) ein Individuum der ersten Variante vorgefunden und TSCHERRY ET AL. (1972c) eines der letzteren.

formulieren. Aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung ordnete er den  $\beta$ -Eukryptit der Nephelingsgruppe zu. Im folgenden Abschnitt 1.2 wird eine davon abweichende, strukturell begründete Zuordnung eingehender behandelt.

## 1.2 Eukryptit im Rahmen der gestopften SiO<sub>2</sub>-Strukturen

BUERGER (1954) charakterisierte  $\beta$ -Eukryptit aus strukturellen Gründen als gestopften Hochquarzabkömmling, andere Vertreter der Zusammensetzung  $AAlSiO_4$  ( $A = Na, K, Ba$ ) leiten sich von Tridymit bzw. Cristobalit ab. Nach PALMER (1994) korreliert die sogenannte Gerüstichte der zugrunde liegenden SiO<sub>2</sub>-Struktur mit dem Strukturtyp des Abkömmlings. Sie wird angegeben in  $[\text{Anzahl}(\text{Al}, \text{Si}) / 1000 \text{ \AA}^3]$  und beträgt für Tridymit 22.6, für Cristobalit 23.4, für Keatit 25.0 und für Quarz 26.4.

Diesen vier SiO<sub>2</sub>-Modifikationen gemeinsam sind die tetraedrische Sauerstoff-Koordination des Si, die Gerüstbildung durch eckenverknüpfte Tetraeder und das Vorhandensein von strukturellen Hohlräumen. Allein die dreidimensionale Verknüpfung der Tetraeder unterscheidet sich: Die Strukturkanäle des Quarzes sind durch zweigängig hexagonal geschraubte Tetraederverkettungen (Doppel-Helizes) aufgebaut, die des Keatit demgegenüber durch tetragonale Helizes. Tridymit und Cristobalit bestehen aus hexagonalen Ringen von Tetraedern, die abwechselnd nach oben (=U-Konformation) oder unten (=D-Konformation) zeigen und Schichten bilden. Die Schichten sind durch die Spitzen der im Ring UDUDUD-konformierten Tetraeder dreidimensional verknüpft. Die Stapelfolge lässt sich im Tridymit analog zur hexagonal dichtesten Kugelpackung als AB-Folge beschreiben, die von Cristobalit in Analogie zur kubisch dichtesten Packung als ABC-Folge (PALMER, 1994).

Durch bis zu 50-prozentigen, isomorphen Ersatz des Si<sup>4+</sup> durch Al<sup>3+</sup> (oder andere dreiwertige Kationen wie Ga<sup>3+</sup>) entstehen gestopfte SiO<sub>2</sub>-Strukturen, da nun zum Ladungsausgleich Alkalien, Erdalkalien oder Übergangsmetalle wie Zn in die strukturellen Hohlräume inkorporiert werden. Nach BEHRUZI UND HAHN (1971) können bei den Li-Varianten auch die verbleibenden 50 % Si<sup>4+</sup> durch vierwertige Kationen wie Ge<sup>4+</sup> ersetzt werden, allerdings entstehen dabei Strukturen vom Phenakittyp, also isomorphe Strukturen zum  $\alpha$ -Eukryptit – der bei Raumtemperatur stabilen LiAlSiO<sub>4</sub>-Modifikation.

Außerdem kann im Hochquarzabkömmling  $\beta$ -Eukryptit Al komplett durch B ersetzt werden, während eine schrittweise Ersetzung des SiO<sub>2</sub> durch AlPO<sub>4</sub> zu einer strukturellen Verzerrung und schließlich Symmetrierniedrigung führt. Der zunehmende Phosphorgehalt bewirkt dabei interessanterweise eine Steigerung der Ionenleitfähigkeit.

In der oben genannten Reihenfolge von Tridymit bis Quarz werden immer kleinere Kationen in die  $\text{SiO}_2$ -Strukturen aufgenommen. Von den Hochdruck- $\text{SiO}_2$ -Modifikationen mit Gerüstdichten von 29.3 für Coesit und 42.9 für Stishovit sind daher keine gestopften Strukturen bekannt.

Wie erwähnt leiten sich  $\beta$ - $\text{LiAlSiO}_4$  und Mischglieder mit  $\text{SiO}_2$  von der Hoch- (auch „ $\beta$ -“) Quarzstruktur ab. Geringe Gehalte an Mg und Zn sind ebenfalls möglich (s. Abschnitt 1.3). Von Spodumen ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ), dessen stabile monokline Modifikation Pyroxenstruktur besitzt, existiert ebenfalls eine Modifikation vom  $\beta$ -Quarz-Typ ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -III, LI, 1968). Bei hohen Temperaturen nimmt Spodumen die Keatitstruktur an (LI UND PEACOR, 1968).

NORBY (1990) beschreibt darüber hinaus  $\gamma$ -Eukryptit als gestopften Abkömmling des Tridymits. Trinephelin ( $\text{NaAlSiO}_4$ , KAHLENBERG UND BÖHM, 1998), Nephelin ( $\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ ), Kalsilit ( $\text{KAlSiO}_4$ ),  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  (Yoshikait) und sogar  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  sind ebenfalls Tridymitabkömmlinge. Von Cristobalit leiten sich „stabilisierte Cristobalite“ vom Typ  $\text{Ca}_{0.02}\text{Al}_{0.09}\text{Si}_{0.91}\text{O}_2$ , Carnegiit (Hochtemperaturform von  $\text{NaAlSiO}_4$ ) und eine große Bandbreite von Zusammensetzungen aus der Reihe  $\text{Na}_2\text{MsiO}_4 - \text{Na}_2\text{MSi}_2\text{O}_6$  ( $M = \text{Ca, Be, Zn, Mg}$ ) ab.

Alle Angaben dieses Abschnitts folgen – soweit nicht anders erwähnt – PALMER, 1994.

### 1.3 Mischkristalle, stabile und metastabile Eukryptite

Nach BEALL (1994) lassen sich aus der Glasphase  $\beta$ -Quarz-Mischkristalle der Zusammensetzung  $\text{Li}_{2-2(x+y)}\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{O}^*\text{Al}_2\text{O}_3^*z\text{SiO}_2$  mit  $(x+y) \leq 1$  und  $z \geq 2$  herstellen, also mit einer weit größeren Bandbreite als die obige Diskussion vermuten lässt. Die Zusammensetzung des  $\beta$ -Eukryptits ist hierin enthalten, wenn man  $(x+y) = 0$  und  $z = 2$  setzt.

BEALL zeigt ein quartenäres Diagramm des Systems  $\text{SiO}_2$ - $\text{LiAlO}_2$ - $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  bei 1230 °C, also deutlich oberhalb der Glaskristallisationstemperaturen. Dieses belegt einen viel kleineren Stabilitätsbereich von  $\beta$ -Quarz-Mischkristallen als in der obigen Mischkristallformel zum Ausdruck kommt (vgl. Abb. 1-2, rechts). In Zentrum des dort gezeigten Stabilitätsbereiches liegt die chemische Zusammensetzung des  $\beta$ -Eukryptits, der mit einer gewissen Mischbarkeit die einzige stabile Phase des Systems darstellt. Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, dass außer Li auch Mg und Zn in gestopften  $\beta$ -Quarz-Strukturen Eingang finden.

Abb. 1-2 (links) zeigt das binäre System  $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O}^*\text{Al}_2\text{O}_3^*2\text{SiO}_2$  nach BEALL (1994). Der Eukryptit  $\text{LiAlSiO}_4$  befindet sich auf der mit *E* markierten Vertikalen bei ca. 47.7 Gew%  $\text{SiO}_2$ . Es ist deutlich, dass bei Raumtemperatur  $\alpha$ -Eukryptit (isotyp mit Phenakit,  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ , vgl. WINKLER, 1953) die stabile Modifikation ist.



$\beta$ -Eukryptit ist dagegen bei hohen Temperaturen die stabile Modifikation des  $\text{LiAl-SiO}_4$ . Für die Enthalpie  $\Delta H$  der  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung wurde mit 3750(750) cal/mol ein sieben bis

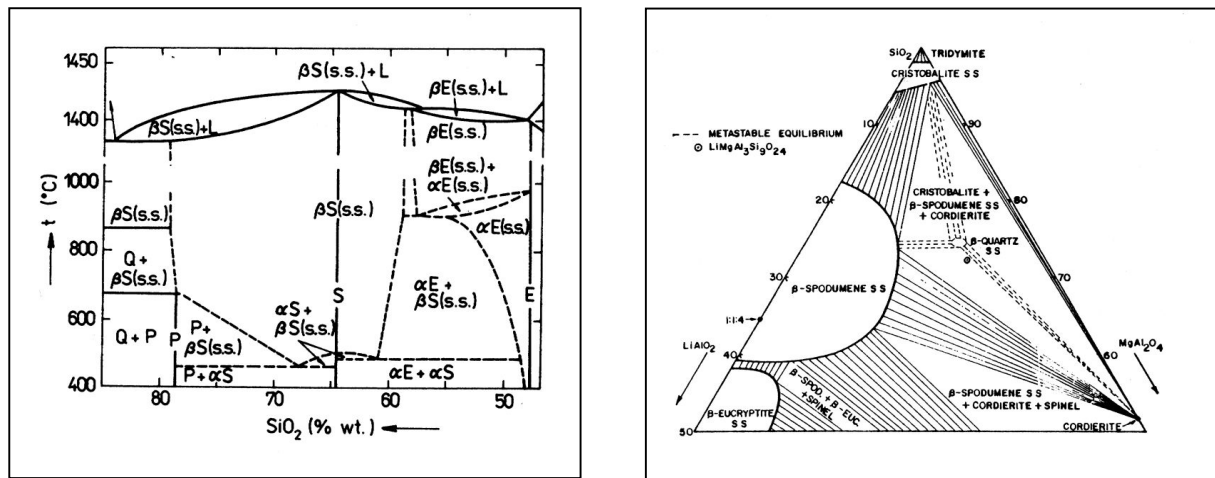


Abb. 1-2: Stabilitätsbereiche des  $\beta$ -Eukryptits nach BEALL (1994). **Links:** Das System  $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . E =  $\beta$ -Eukryptit-Zusammensetzung bei ca. 47.7 Gew%  $\text{SiO}_2$ ,  $\alpha\text{E}$  =  $\alpha$ -Eukryptit,  $\beta\text{E}$  =  $\beta$ -Eukryptit,  $\alpha\text{S}$  =  $\alpha$ -Spodumen,  $\beta\text{S}$  =  $\beta$ -Spodumen, P = Petalit, Q = Quarz. **Rechts:** Bei 1230 °C ist der Stabilitätsbereich bezüglich der Zusammensetzung des  $\beta$ -Eukryptits recht klein verglichen mit Phasen, die aus der Glasphase synthetisiert werden können (siehe Text).

acht mal höherer Wert bestimmt als für die Quarz-Tridymit-Umwandlung (ISAACS UND ROY, 1958). Die Umwandlungstemperatur  $T_{\alpha-\beta}$  wurde von ihnen mit 848(5) °C angegeben und damit gegenüber der ersten Untersuchung von ROY ET AL. (1950), in der 972 °C angegeben wurde, deutlich korrigiert. Da die Umwandlung jedoch rekonstruktiv ist<sup>3</sup>, kann  $\beta$ -Eukryptit ohne weiteres abgeschreckt und im metastabilen Zustand bei Experimenten für längere Zeit Temperaturen bis zu 800 °C ausgesetzt werden, ohne sich in die Tiefphase umzuwandeln (z.B. STEINMANN 1980). BEHRUZI UND HAHN (1967) berichten gar, dass sich bei der Kristallisation von Eukryptit aus der Glasphase bei 600 °C stets  $\beta$ -Eukryptit bildet, obwohl die Synthese damit 250 °C unterhalb der Temperatur für die Umwandlung in die  $\alpha$ -Phase erfolgt.

Im Phasendiagramm nicht enthalten ist der oben erwähnte monokline  $\gamma$ -Eukryptit, der von NORBY (1990) als Dehydratationsprodukt des Zeoliths Li-A(BW) beschrieben wird. Er wird als gestopfter Tridymitabkömmling betrachtet, ist von Raumtemperatur bis ca. 900 °C stabil und wandelt sich dann aber in  $\beta$ -Eukryptit um. Dieser wird als Endprodukt bezeichnet, so dass man von einer irreversiblen Umwandlung ausgehen kann. Im folgenden Abschnitt 1.4 rückt nun das Umwandlungsverhalten des  $\beta$ -Eukryptits in den Mittelpunkt.

<sup>3</sup> Zwar sind alle Kationen in beiden Modifikationen tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben, aber der Umbau von der einen in die andere Modifikation erfordert das Aufbrechen von Bindungen, so dass die Umwandlung rekonstruktiv ist (WINKLER, 1954).

## 1.4 Phasen im metastabilen Regime des $\beta$ -Eukryptits

In diesem Kapitel wird ausführlich die reiche Phasenvielfalt des  $\beta$ -Eukryptits dargestellt. Wie aus der zusammengetragenen Literatur in diesem Abschnitt hervor geht, zeitigen kleine Unterschiede in den p-T-x-Bedingungen während der Synthese bzw. der thermischen Nachbehandlung signifikante Unterschiede in den Eigenschaften des  $\beta$ -Eukryptits. Das betrifft unter anderem sein Beugungsbild, das thermische Ausdehnungsverhalten und die Ionenleitfähigkeit. Die hier präsentierte Zusammenstellung fördert bereits ohne weitere Experimente einige neue Schlussfolgerungen zu Tage. Daher findet sich am Ende des Kapitels in Abschnitt 1.4.6 eine gesonderte Zusammenfassung der aus der Literaturanalyse gewonnenen Erkenntnisse.

### 1.4.1 Modifikationen bei Raumtemperatur und Normaldruck

Von  $\beta$ -Eukryptit liegen bei Raumtemperatur drei im obigen Sinne metastabile, hexagonale Modifikationen vor. Sie resultieren nach BEHRUZI UND HAHN (1977) aus unterschiedlichen Synthesebedingungen und basieren strukturell gesehen alle auf der  $\beta$ -Quarzstruktur. Die von den genannten Autoren untersuchte Modifikation (Typ 1) kommt dieser am nächsten, denn sie besitzt ungefähr deren Abmessungen in den Gitterkonstanten. Zwischen 600 und 1000 °C wandelt sie sich irreversibel in die zweite, zuerst 1948 von WINKLER synthetisierte Form (Typ 2) um, die durch eine dem Hochquarz gegenüber verdoppelte c-Gitterkonstante charakterisiert ist.

Die Existenz der dritten Modifikation (Typ 3) wurde von BUERGER (1948) erstmals konstatiert und weist gegenüber dem Hochquarz sowohl eine verdoppelte c-Gitterkonstante als auch eine verdoppelte a-Gitterkonstante auf.

Typ 2 und Typ 3 stellen Überstrukturen des Typs 1 dar. Mehrere Autoren berichten, dass Typ 3 sich durch eine Temperaturbehandlung (z.B. SCHULZ, 1974) bzw. durch den Elektronenbeschuss in der Transmissionselektronenmikroskopie TEM (MÜLLER, 1979; XU ET AL., 1999a) irreversibel in Typ 2 umwandelt und nach einminütigem Beschuss mit hoher Strahldichte sogar in Typ 1 (MÜLLER, 1977). Schließlich wandelt sich ein aus der Glaskristallisation hervorgegangener Typ 1 nach BEHRUZI UND HAHN (1977) durch thermische Behandlung zwischen 600 und 1000 °C irreversibel in Typ 2 um.

## 1.4.2 Die Raumtemperaturphase des $\beta$ -Eukryptits

### 1.4.2.1 Merkmale des Beugungsbildes

Das Beugungsbild des  $\beta$ -Eukryptits weist charakteristische Merkmale auf, die bereits von WINKLER (1948) herangezogen wurden, um ihn als Überstruktur des Hochquarzes zu klassifizieren (Abb. 1-3). Die prominentesten Reflexe des hier interessierenden  $\beta$ -Eukryptits vom Typ 3 können mit ausschließlich geraden Werten indiziert werden, d.h.  $H = 2n$ ,  $K = 2n$  und  $L = 2n$ . Sie liegen – abgesehen von den leicht unterschiedlichen Gitterkonstanten zwischen Hochquarzzelle und hochquarzähnlicher Subzelle des  $\beta$ -Eukryptits – an den Positionen des ersteren und werden daher als Haupt- oder Quarzreflexe bezeichnet.

WINKLER beobachtete darüber hinaus Reflexe, die  $c^*$  des  $\beta$ -Eukryptits gegenüber dem Hochquarz halbieren und somit die  $c$ -Gitterkonstante verdoppeln. Sie werden  $c$ -Reflexe genannt (TSCHERRY ET AL., 1972b) und sind in Typ 3 mit  $H = 2n$ ,  $K = 2n$  und  $L = 2n+1$  indiziert. BUERGER (1948) fand zusätzlich Reflexe bei Typ 3, die beide  $a^*$ -Achsen des  $\beta$ -Eukryptits gegenüber dem Hochquarz halbieren, wodurch die beiden hexagonalen  $a$ -Gitterkonstanten verdoppelt werden. Diese Reflexe heißen  $a$ -Reflexe (TSCHERRY ET AL., 1972b) und haben ungerade Indizes in  $H$  und/ oder  $K$ . Die reziproke Zelle des  $\beta$ -Eukryptits besitzt daher nur  $1/8$  des Volumens der Hochquarzzelle, die direkte Zelle entsprechend das achtfache.

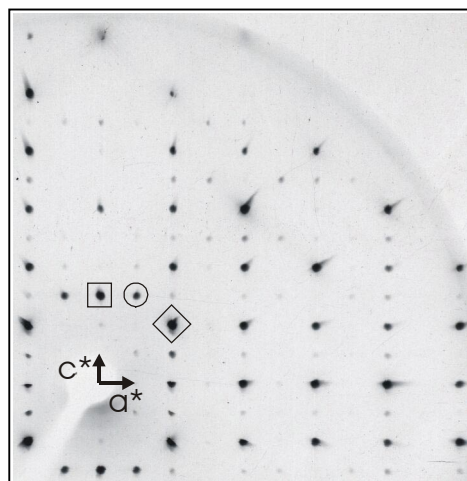


Abb. 1-3: Vertreter der drei Reflexgruppen des  $\beta$ -Eukryptits in einem Ausschnitt der Schicht  $h0l$  (Präzessionsaufnahme).  $\square$  =  $c$ -Reflex ( $0\ 0\ 3$ ),  $\circ$  =  $a$ -Reflex ( $1\ 0\ 3$ ),  $\diamond$  = Hauptreflex ( $2\ 0\ 2$ ).

Die Intensitäten beider Gruppen von Überstrukturreflexen liegen bei Raumtemperatur etwa in der gleichen Größenordnung und sind im Allgemeinen deutlich kleiner als die Intensitäten der Hauptreflexe. In Abb. 1-3 ist ein Vertreter jeder Reflexgruppe in einer Präzessionsaufnahme der Schicht  $h0l$  markiert. Die ausgewählten  $a$ - und  $c$ -Reflexe erscheinen hier in Proportion zum Hauptreflex nur deshalb recht stark, weil die Aufnahme zur Abbildung der Überstrukturreflexe sehr lange belichtet wurde. Trotzdem sind die demzufolge überbelichteten Hauptreflexe auch in dieser Aufnahme anhand ihrer Intensitäten sehr schnell aufzufinden.

TSCHERRY ET AL. (1972b) hoben weiterhin die Beobachtung hervor, dass die  $a$ -Reflexe sich fast ausschließlich in Schichten mit ungeradem  $L$  finden und führten dies auf zusätzliche Translationen im Kristallgitter zurück. Sie konstatierten eine Gruppe von vier Vektoren  $\{(0\ 0\ 0), (\frac{1}{2}\ 0\ 0), (0\ \frac{1}{2}\ 0)$  und  $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})\}$ , die die beobachteten zusätzlichen Auslöschungen erzeugen. Sie spiegeln eine Hälfte von acht Translationen wider, die bei der Ableitung der

$\beta$ -Eukryptit-Zelle aus der ca. acht mal kleineren Hochquarz-Zelle auftreten. In der nachfolgenden Strukturanalyse des  $\beta$ -Eukryptits nehmen die Autoren jedoch nicht weiter Bezug auf diese bemerkenswerte Beobachtung. In Abschnitt 5.3.2 wird daher eingehend diskutiert, inwiefern zusätzliche Translationen bei der Strukturanalyse des  $\beta$ -Eukryptits berücksichtigt werden können.

#### 1.4.2.2 Das Strukturmodell des $\beta$ -Eukryptits

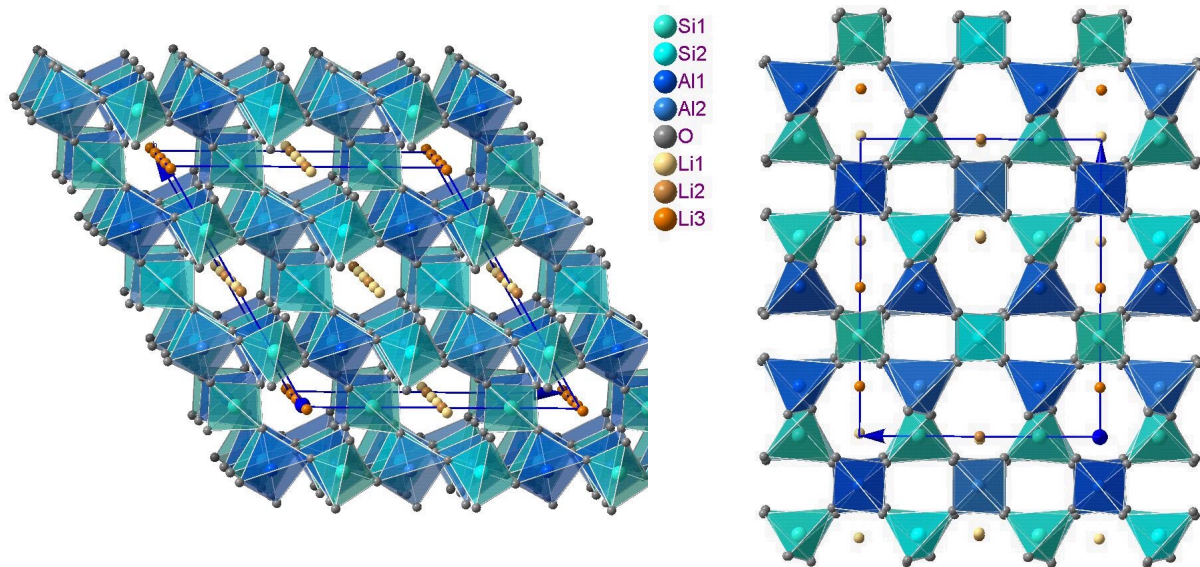


Abb. 1-4: Das Strukturmodell des  $\beta$ -Eukryptits nach TSCERRY ET AL., 1972b (Diamond-Grafik). **Links:** Projektion nicht ganz parallel  $c$ , um die Schraubung der Doppelhelizes erkennen zu können. **Rechts:** Projektion parallel  $a$ .  $\frac{3}{4}$  des Li befindet sich in den Nebenkanälen auf Höhe der  $\text{SiO}_4$ -Schichten,  $\frac{1}{4}$  auf Höhe der  $\text{AlO}_4$ -Schichten.

In Abb. 1-4 wird das von TSCERRY ET AL. (1972b) ermittelte Strukturmodell in zwei verschiedenen Ansichten gezeigt. Die meisten der folgenden charakteristischen Merkmale der Struktur können anhand der Abbildung nachvollzogen werden:

1. Das Gerüst ist Quarz-ähnlich und besteht aus über alle vier Ecken dreidimensional verknüpften  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern.
2. Jeder  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder ist mit vier  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern verknüpft und umgekehrt. D.h. die Loewenstein'sche „aluminum avoidance rule“ ist erfüllt (LOEWENSTEIN, 1954).
3. Si und Al befinden sich ausschließlich in aufeinander folgenden Schichten, die sich senkrecht  $c$  erstrecken (Abb. 1-4, rechts).
4. Parallel  $c$  erstrecken sich Quarz-ähnliche Strukturkanäle, in die die Li-Atome inkorporiert werden, die wiederum stark verzerrt tetraedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert sind.
5. Im hexagonalen Zentralkanal mit den Koordinaten  $x = 0$  und  $y = 0$  ist Li auf Höhe der Al-Schichten lokalisiert; in den drei symmetrisch äquivalenten Nebenkanälen,

die eine  $2_z$ -Achse enthalten, dagegen auf Höhe der Si-Atome. Es resultiert ein Besetzungsverhältnis  $\text{Li}_{\text{Si}}:\text{Li}_{\text{Al}}$  von 3:1.

6. Die Strukturkanäle sind durch  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder begrenzt, die sich in Doppelhelizes um den Kanal schrauben. Die beiden Helizes haben keine gemeinsamen Ecken, sind also nicht direkt miteinander verknüpft. Stattdessen sind sie durch Tetraeder aus Helizes der Nachbarkanälen miteinander verknüpft.
7. Innerhalb einer Helix folgen daher stets  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder alternierend aufeinander.
8. Jeder Tetraeder gehört mit zwei einander gegenüberliegenden Kanten gleichzeitig zu zwei benachbarten Kanälen. Die übrigen zwei Kanten gehören zu einem der acht engen trigonalen bzw. annähernd trigonalen Kanäle (Zwei von ihnen enthalten trigonale Schraubenachsen, die übrigen sechs sind verzerrt und enthalten daher kein Symmetrieelement).
9. Der  $\text{Al}(2)\text{O}_4$ -Tetraeder ist bezüglich der Bindungswinkel deutlich regelmäßiger als die anderen drei Tetraeder (Si und  $\text{Al}(1)$ ), da er als einziger keine gemeinsame Kante mit  $\text{LiO}_4$ -Tetraedern hat. Die kürzesten O-O-Abstände entsprechen den gemeinsamen Kanten und werden von TSCHERRY ET AL. auf die Kation-Kation-Abstoßung zurückgeführt. Gleichzeitig wird dadurch die aus den kleineren  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern bestehende Si-haltige Schicht aufgeweitet, so daß sie mit den Abmessungen der von den größeren  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern aufgebauten Al-Schicht besser kompatibel ist (XU ET AL., 1999).
10. Von der Hochphase unterscheidet sich die Tiefphase durch Verkippungen und geringe Verzerrungen der Gerüsttetraeder und durch die geordnete Verteilung der Li-Ionen (in Abb. 1-4, rechts schön zu sehen). In der Hochphase des  $\beta$ -Eukryptits sind Haupt- und Nebenkanäle identisch, die hexagonalen a-Achsen werden halbiert, c bleibt unberührt. Daraus ergibt sich unmittelbar, dass sich die Al- und Si-Ordnung im  $\beta$ -Eukryptit nur als Schichtung einstellen kann.

Dieses Strukturmodell wurde mittlerweile von vielen Autoren bestätigt (z.B. PILLARS UND PEACOR, 1973, GUTH, 1979). Abweichend von diesem Modell fand HORNYAK (1969) ein Strukturmodell, das ebenfalls physikalisch sinnvolle Atomabstände liefert, aber in dem fünf der sechs tetraedrischen Li-Positionen besetzt und die Gerüsttetraeder etwas anders verkippert sind. Es entspricht einer in TSCHERRY ET AL. (1972c) diskutierten Variante, die dort einen geringfügig schlechteren R1-Wert und physikalisch nicht sinnvolle Temperaturparameter lieferte. Vor allem wegen Letzterem wurde es als unpassend für ihre Daten charakterisiert.

Bemerkenswert ist die von SCHULZ UND TSCHERRY (1972a) durchgeführte Analyse der Tetraederverkippungen in diesem Strukturmodell, da hierdurch an der üblichen Beschreibung des  $\beta$ -Eukryptits als „gestopfter Hochquarz-Struktur“ Zweifel entstehen: Sie leiteten durch Mittelung der Bindungsabstände in den  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern eine „idealisierte Struktur“ ab, deren Tetraeder sich nur noch in Lage und Orientierung voneinander unterscheiden, nicht aber in ihrer Metrik. Setzt man deren Verkippungen aus der Hochphase in Beziehung zu den Tetraederverkippungen, die beim  $\alpha$ - $\beta$ -Übergang zum Tiefquarz hin auftreten, so zeigt sich, dass die Tetraeder einer der beiden Helizes im Hauptkanal einer Konfiguration entspricht, die auch beim Tiefquarz auftritt.

Beim Tiefquarz gibt es nun eine zweite, energetisch völlig äquivalente Konfiguration, die mit der ersten über das Dauphinéer-Zwillingsgesetz (d.h. die in der Struktur nicht vorhandene  $2_z$ -Achse) verknüpft ist. Man unterscheidet die beiden Varianten als  $lq1$ - und  $lq2$ -Konfiguration. In einem Tiefquarzkristall, der aus einem Phasenübergang von der Hochphase aus hervorging, sind beide Konfigurationen gleich wahrscheinlich vorhanden.

Da die Raumgruppe des  $\beta$ -Eukryptits ( $P 6_4 2 2$  oder  $P 6_2 2 2$ ) bereits die  $2_z$ -Achse beinhaltet, ist eine Verzwillingung nach dem Dauphinéer-Gesetz nicht möglich. Allerdings besitzt die zweite Helix des Hauptkanals nach SCHULZ UND TSCHERRY die  $lq2$ -Konfiguration, wenn die erste  $lq1$  besitzt und umgekehrt. Auf dieser Beobachtung beruht ein interessanter Ansatz zur Strukturanalyse, der in den Abschnitten 5.3.3 und 5.4.5 verfolgt wird.

#### 1.4.2.3 Domänenstruktur des $\beta$ -Eukryptits

MÜLLER (1979) hat den  $\beta$ -Eukryptit im TEM mittels Dunkelfeldtechnik im Lichte der  $a$ -Reflexe betrachtet und konnte in der Tiefphase „ $a$ -Antiphasendomänen“ mit einem Antiphasenvektor von  $\frac{1}{2}\mathbf{a}$  nachweisen, die bei steigender Temperatur zusammen mit den  $a$ -Reflexen verschwinden (Phasenübergänge werden weiter unten in Abschnitt 1.4.4 behandelt). Die Domänengröße zeigte sich als abhängig von der thermischen Vorgeschichte des Kristalls und die Domänen selber erwiesen sich als ortsfest beim erneuten Überschreiten des Phasenüberganges. Das wurde so interpretiert, dass die Domänengeometrie von lokalen Defekten gesteuert wird.

Die Domänen hatten Durchmesser zwischen 0.1 und 0.5  $\mu\text{m}$  und erschienen parallel  $\mathbf{c}$  orientiert. Durch eine achttägige Temperung bei 1140  $^\circ\text{C}$  wurden die Domänen wesentlich größer und verloren die Vorzugsorientierung. In einer Probe, die bei Raumtemperatur diffuse Reflexe zeigte, konnten keine Antiphasendomänen nachgewiesen werden.

KRAUSE (1982) fand  $a$ -Antiphasendomänen für Typ 3-Eukryptite in der gleichen Größenordnung wie MÜLLER. Kristalle mit diffusen  $a$ -Reflexen zeigten im Vergleich dazu eine deutlich höhere Dichte an  $a$ -Antiphasendomänen und solche schließlich, die zusätzlich zum  $a$ -

Reflex bereits bei Raumtemperatur die weiter unten diskutierten Satelliten aufwiesen (vgl. Abschnitt 1.4.4), hatten die kleinsten Domänen. Kristalle, in denen diese Zustände sogar nebeneinander vorlagen, zeigten die gleiche Abhängigkeit der Domänendichte von der Gestalt der a-Reflexe. Im Lichte von c-Reflexen konnte der Autor außerdem c-Antiphasendomänen mit einem Antiphasenvektor von  $\frac{1}{2}c$  nachweisen, deren Durchmesser ebenfalls im  $\mu\text{m}$ -Maßstab zu finden sind. Solche Domänen gehen auf eine Stapelfehlordnung der Si- und Al-Schichten zurück.

Auf optischem Wege zu beobachtende Kristalldomänen bleiben unverändert bis mindestens  $800\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten, also weit über die Umwandlungstemperatur hinaus, wie STEINMANN (1980) nachgewiesen hat. Bei diesen Domänen handelt es sich im Gegensatz zu den Antiphasendomänen um Zwillingsdomänen, die durch rechts- bzw. linksdrehendes optisches Verhalten gekennzeichnet sind und entsprechend in den enantiomorphen Raumgruppen  $P 6_4 2 2$  und  $P 6_2 2 2$  kristallisieren.

#### 1.4.2.4 Zweifel an der hexagonalen Symmetrie

Seit der ersten röntgenographischen Charakterisierung des  $\beta$ -Eukryptits durch WINKLER (1948) haben sämtliche Autoren dessen hexagonale Metrik und die Lauesymmetrie  $6/m 2/m 2/m$  des Beugungsbildes bestätigt. Doch bereits BUERGER (1948) konstatierte auf Grund von Filmaufnahmen eine Verletzung der durch eine  $6_4$ -Achse geforderten Auslöschungsregel (für 00l-Reflexe:  $l \neq 3n$ ) und folgerte daraus, dass die Kristalle eine niedrigere Symmetrie besitzen und verzwillingt sein müssen.

Auch TSCHERRY (1971), MÜLLER (1979), GUTH UND HEGER (1979) und STEINMANN (1980) beobachteten die Verletzung dieser Regel. MÜLLER wies darauf hin, dass bei der von ihm verwendeten Elektronenbeugung derartige Verletzungen häufig beobachtet werden und oft auf Mehrfachbeugung zurückgehen. GUTH UND HEGER gaben an, dass die Verletzung mit dem Phasenübergang bei  $T_0$  (vgl. Abschnitt 1.4.4) verschwinde. Nach GUTH (1979) geht allerdings aus der dortigen I(T)-Darstellung für den verbotenen Reflex (0 0 8) hervor, dass auch oberhalb des Phasenüberganges deutliche Restintensität erhalten bleibt.

GUTH griff die von BUERGER geäußerte Annahme einer Symmetrierniedrigung auf und leitete aus Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwei niedersymmetrische Modelle in den Raumgruppen  $C 2 2 2$  und  $P 1 1 2$  ab. Mit beiden Modellen wurden jedoch deutlich schlechtere R-Werte erzielt als im hexagonalen Modell. Insbesondere wurden die Symmetrieverletzenden 00l-Reflexe schlechter beschrieben als der Rest des Datensatzes, wie R-Werte zeigten, die für die verschiedenen Reflexklassen separat berechnet wurden.

Um Umweganregung als Quelle einer Auslöschungsverletzung auszuschließen, muss eine spezielle Abtastung der Reflexintensität mit sogenannten *Psi*-Scans erfolgen: Dreht man

den Kristall um die Normale der in der Beugungsstellung befindlichen Netzebene und mißt in verschiedenen solchen  $Psi$ -Stellungen die Nettointensität<sup>4</sup> desselben Reflexes, so nimmt sie innerhalb kleiner  $\Delta Psi$  stark unterschiedliche Werte an, wenn Umwegenregung einen Beitrag für die zuvor gemessenen Intesnität liefert. TSCHERRY führte solche  $Psi$ -Scans für die Raumtemperaturphase durch, STEINMANN für die Hochtemperaturphase. In beiden Fällen konnten die beobachteten Verletzungen auf Umwegenregung zurückgeführt werden, so dass beide Autoren von hexagonaler Symmetrie ihrer Kristalle ausgehen.

### 1.4.3 Druckabhängige Phasenumwandlungen

Der Vollständigkeit halber sei kurz das druckabhängige Umwandlungsverhalten des  $\beta$ -Eukryptits zitiert, das im weiteren Kontext jedoch nicht weiter beachtet wird. MOROSIN UND PEERCY (1975) fanden bei Raumtemperatur und zunehmendem Druck einen Phasenübergang bei  $\sim 8$  kbar. Die mit Hilfe von Präzessionsaufnahmen charakterisierte neue Phase „hp“ hat ausgehend vom Hochquarz „hqz“ diese Gitterkonstanten:  $a_{hp} \approx 3a_{hqz}$ ,  $c_{hp} \approx 2c_{hqz}$ . Die Autoren berichten, dass die Phase unter Normaldruck für einige Tage metastabil erhalten bleibt, so dass ein Phasenübergang erster Ordnung angenommen werden kann. Dass es sich bei Normaldruck um die gleiche Phase handelt wie bei hohem Druck, belegen die Autoren mit Hilfe charakteristischer Linien im Ramanspektrum, das bei Normal- und hohem Druck aufgezeichnet wurde.

### 1.4.4 Temperaturabhängige Phasen des $\beta$ -Eukryptits

#### 1.4.4.1 Phasenumwandlungen

Innerhalb des metastabilen Regimes von  $\beta$ -Eukryptit treten abhängig von der Temperatur mehrere Phasenumwandlungen auf. Bei  $T_0$  wandelt sich die Struktur mit steigender Temperatur in eine Hochphase um, die wie Typ 2 keine Verdoppelung der a-Gitterkonstante mehr zeigt (z.B. TSCHERRY UND SCHULZ, 1970). Das Verschwinden der zugehörigen a-Reflexe ist reversibel (SCHULZ UND TSCHERRY, 1972a; SCHULZ, 1974).

Für die Umwandlungstemperatur  $T_0$  werden in der Literatur allerdings stark differierende Werte angegeben, die weiter unten in Abschnitt 1.4.6 ausführlich diskutiert werden. Sie reichen von  $326^\circ\text{C}$  (KRAUSE, 1982) über  $400^\circ\text{C}$  (TSCHERRY UND SCHULZ, 1970),  $440^\circ\text{C}$  (V. ALPEN ET AL., 1977),  $460^\circ\text{C}$  (PILLARS AND PEACOR, 1973),  $482^\circ\text{C}$  (GUTH UND HEGER, 1979, PRESS ET AL.,

---

<sup>4</sup> Integrale Reflexintensität nach Abzug des Untergrundes vor Korrekturen mit Lorentz- oder Polarisationsfaktor.



1980) und „521 bis 535 °C“ (KRAUSE, 1982) bis hin zu 550 °C (MÜLLER, 1979, Ofentemperatur bei einer TEM-Untersuchung).

In diesem Temperaturbereich der Umwandlung zwischen Tief- und Hochphase wird in der Literatur eine dritte Phase beschrieben, die durch das Auftreten paarweiser Satellitenreflexe um die a-Reflexe herum charakterisiert ist (v. ALPEN ET AL., 1977; GUTH UND HEGER, 1979; GUTH, 1979; MÜLLER, 1979; PRESS ET AL., 1980, BÖHM, 1983). Abb. 1-5 zeigt die temperaturabhängige Entwicklung der Intensitäten der zwei c-Reflexe ( $4 \bar{2} 3$ ) und ( $4 \bar{4} 3$ ) und des a-Reflexes ( $4 \bar{3} 3$ ) sowie seiner Satelliten nach BÖHM.

Über die Umwandlungstemperaturen  $T_1$  (oberer Wert) und  $T_2$  (unterer Wert) dieser modulierten Phase liegen ebenfalls unterschiedliche Angaben vor: MÜLLER beobachtete bei den genannten TEM-Untersuchungen während des Abkühlens sehr schwache Satelliten ab ca. 600 °C Ofentemperatur (entspricht also  $T_1$ ). SCHULZ (1977) registrierte beim Erwärmen bei  $T_2 = 225$  °C das Auftreten von Satellitenreflexen. v. ALPEN ET AL. (1977) fanden  $T_2$  bei 420 °C und  $T_1$  bei 480 °C. PRESS ET AL., die Neutronenbeugungsmessungen durchführten, geben  $T_2$  mit 430(5) °C und  $T_1$  mit 490(2) °C an, aus gleichartigen Messungen GUTHS ergaben sich für  $T_2$  459 °C und für  $T_1$  482 °C. Unter den mit dem TEM untersuchten Proben KRAUSES UND BÖHMS

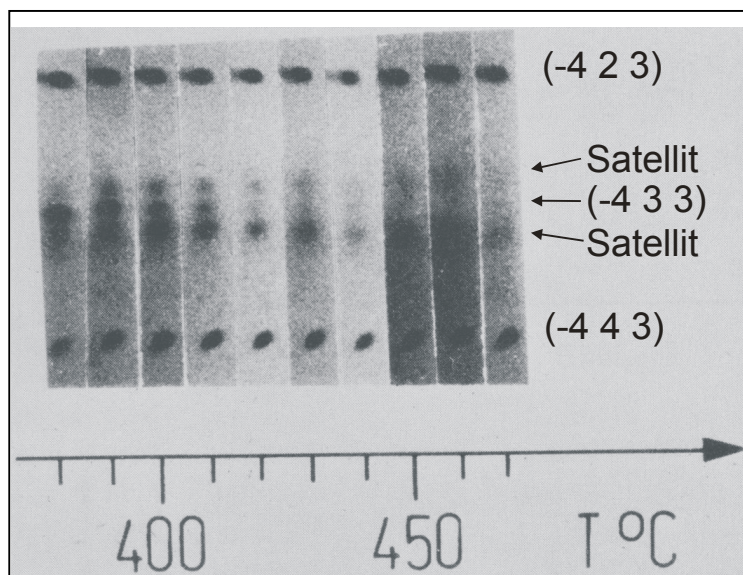


Abb. 1-5: Stabilitätsbereich der modulierten Phase: Entwicklung des a-Reflexes ( $4 \bar{3} 3$ ) und seiner Satelliten mit der Temperatur (Ausschnitte aus Heiz-Präzessionsaufnahmen, BÖHM, 1983).

(1982) zeigten einige bereits bei Raumtemperatur zusätzlich zu den a-Reflexen Satelliten und andere sogar nur Satellitenpaare anstelle der a-Reflexe. Auch MÜLLER (1979), RENKER ET AL. (1983) und XU ET AL. (1999a) fanden derartige Kristalle vor.

Besonders bemerkenswert ist die von KRAUSE UND BÖHM an besonders großen Einkristallen beobachtete Erscheinung, dass mehrere Zustände im gleichen Kristall nebeneinander vorliegen, d.h. Teilbereiche waren vom Typ 3, andere zeigten zusätzlich zu den a-Reflexen Satelliten und wieder andere nur Satelliten. Diese Erscheinungen werden weiter unten einer Interpretation unterzogen (Abschnitte 1.4.6.5 und 1.5.1).

KRAUSE (1982) führte außerdem einen Vergleich des Umwandlungsverhaltens von Kristallen durch, die bei Raumtemperatur scharfe a-Reflexe bzw. zusätzlich Satelliten zeigen. Er beobachtete bei Ersteren reversibel das Auftreten von Satelliten und deren gemeinsames Verschwinden mit den a-Reflexen „zwischen 521 und 535 °C“ Ofentemperatur. Kristalle der zweiten Sorte zeigten ebenfalls reversibel das Verschwinden der a-Reflexe mit den Satelliten, jedoch bei wesentlich niedrigeren Ofentemperaturen von ca. 326 °C<sup>5</sup>. Die Domänen Größen vor und nach dem Erhitzen blieben in beiden Fällen unverändert.

Schließlich beobachteten TSCHERRY UND SCHULZ (1970) auf indirektem Wege eine irreversible Phasenumwandlung bei Temperaturen > 1000 °C:  $\beta$ -Eukryptitkristalle mit scharfen a-Reflexen wurden zwischen 1000 und 1400 °C getempert. Mit zunehmender Dauer der Temperaturbehandlung waren die a-Reflexe nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur zu Gunsten von Satellitenpaaren oder gänzlich verschwunden, während die c-Reflexe erhalten blieben. Die Autoren führen diese Beobachtung auf einen Si-/ Al-Ordnungs-/ Unordnungsübergang zurück. Diese Interpretation wird in Abschnitt 1.4.6 eingehender diskutiert.

Keiner der genannten Phasenübergänge konnte in DTA-Experimenten nachgewiesen werden (GUTH, 1979).

#### 1.4.4.2 Überlegungen und Modelle zu den Phasenumwandlungen

Insgesamt postuliert GUTH einen zweistufigen Phasenübergang von der Hochphase in die Tiefphase: Bei  $T = 482$  °C entstehe eine modulierte Zwischenphase, die durch das gemeinsame Auftreten von a-Reflexen und Satelliten gekennzeichnet sei. Bei 457 °C verschwänden die „Braggkomponenten der Satellitenreflexe“, so dass die Tiefphase entstehe.

Dreistufig erscheint die Phasenabfolge nach PRESS et al.: Bei  $T_1 = 490$  °C entstehe zunächst die modulierte Phase, bei  $T_0 = 482.5$  °C trete die Tiefphase hinzu. Die Satellitenreflexe der modulierten Phase verschwänden wieder innerhalb des Regimes der Tiefphase bei  $T_2 = 430$  °C, so dass eine Koexistenz zweier Phasen – der Tiefphase und der modulierten Phase – in diesem Temperaturbereich angenommen werden.

Da allein Satellitenreflexe der 1. Ordnung zu beobachten seien, schlossen sie auf eine sinusoidale Li-Besetzungsmodulation. Auf Grund der Asymmetrie der jeweiligen Satellitenpaare nahmen sie jedoch an, dass das nicht ihr ausschließlicher Charakter sein könne. Eine Symmetrieverletzung der 6<sub>4</sub>-Achse in der Raumtemperaturphase wird konstatiert, trotzdem wird  $\beta$ -Eukryptit als optimaler Kandidat für das Ising-Modell betrachtet, bei dem in der Hochphase ein Paramagnet, in der Tiefphase ferrimagnetische Ordnung postuliert wird. Dabei

---

<sup>5</sup> Beim Abkühlen tauchten zuerst die Satelliten bei ca. 331 °C wieder auf. Dieser Befund ist etwas irritierend, da eine Hysterese bei Phasenumwandlungen erster Ordnung das umgekehrte Vorzeichen haben müsste.

würden in Tief- $\beta$ -Eukryptit 3 Spins nach oben, einer nach unten zeigen. Die inkommensurabel modulierte Zwischenphase wurde dabei als offenes Problem beschrieben, wofür zwei Ansätze in Frage kämen: (1.) Domänen mit M-Punkt-Verzerrungen (d.h. Tiefphase mit 2a-Überstruktur) verdrängen mit fallender Temperatur die inkommensurablen Domänen. (2.) Zwei Modulationen (die zweifache der Tiefphase und eine inkommensurable) überlagern sich ohne Domänenstruktur am selben Ort.

NARA ET AL. (1981) fundierten ein phänomenologisches Modell nach der Landau-Theorie auf den oben genannten Beobachtungen von PRESS ET AL. Sie beschrieben formal die 2a-Überstruktur als M-Punkt-Verzerrung mit Hilfe dreier Wellenvektoren und zugehöriger Amplituden und die modulierte Struktur als Verzerrung auf der  $\Sigma$ -Linie im reziproken Raum mittels sechs Wellenvektoren und ihrer Amplituden. Unter Verwendung der Landautheorie leiteten sie nun Ausdrücke für die Änderung der Freien Energie  $\Delta F$  ab, die vier verschiedene Stabilitätsfelder abhängig von den konkreten Werten der darin auftretenden Parameter lieferten und von den Autoren als Existenzbereiche für a) die Hochphase, b) die modulierte Phase, c) die Koexistenz von Tief- und modulierter Phase und d) die Tiefphase identifiziert wurden.

Von den schließlich sieben unabhängigen Parametern des resultierenden Modells konnten drei direkt aus den Beobachtungen von PRESS ET AL. festgelegt werden, einer war frei wählbar und die übrigen drei konnten durch eine optimale Anpassung an die von PRESS ET AL. gezeigten  $I(T)$ -Verläufe für a-Reflexe und Satelliten bzw. des  $q(T)$ -Verlaufes<sup>6</sup> ermittelt werden. Die beobachteten Daten werden dabei verblüffend gut beschrieben. Abschließend bemerken die Autoren, dass das Auftreten von Termen dritter Ordnung alle Übergänge als erster Ordnung qualifizieren würden; die rechnerisch ermittelten Unterschiede zwischen einer Beschreibung als erster und zweiter Ordnung jedoch so gering seien, dass eine eindeutige Klärung nicht möglich sei.

Die Autoren weisen selber darauf hin, dass die „mikroskopische Basis“ des Modells nicht hinreichend geklärt ist, also die zugrunde liegenden strukturellen Veränderungen. Das Modell wurde daher willkürlich darauf basiert, dass sowohl die Überstruktur als auch die Modulation ausschließlich von den Li-Ionen in den Strukturkanälen verursacht wird. deren Verhalten durch „Massendichtewellen“ beschreibbar sei. Die Voraussetzung, dass das  $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ -Gerüst beim Auftreten der Überstruktur und der modulierten Phase nicht verzerrt wird, ist allerdings nach den Befunden in den Abschnitten 1.4.4.3 und 5.3.1.1 nicht haltbar. Dadurch wird leider die gesamte, in der Beschreibung der Phänomene sehr erfolgreiche Arbeit der Autoren in Frage gestellt.

---

<sup>6</sup>  $q(T)$  = Temperaturabhängiger Abstand der Satelliten von den normalen Reflexen bezüglich des reziproken Gitters.

Auf die weiter oben in Abschnitt 1.4.2.2 diskutierte Charakterisierung von Strukturelementen des  $\beta$ -Eukryptits als Tiefquarz-ähnlich griff BÖHM (1983) zurück. Er geht davon aus, dass zu der von SCHULZ UND TSCERRY (1972a) beschriebenen Konfiguration eine zweite existiert, die energetisch mit der ersten äquivalent ist. Dazu müssten nur die Tetraeder jeweils in die zweite Stellung rotiert werden. Weiterhin schlägt er vor, dass in Analogie zu den beim  $\alpha$ - $\beta$ -Phasenübergang auftretenden  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Mikrodomänen, die von VAN TENDELOO ET AL. (1976, Abb. 1-6) entdeckt wurden, auch beim  $\beta$ -Eukryptit solche Domänen die modulierte Struktur kennzeichnen.

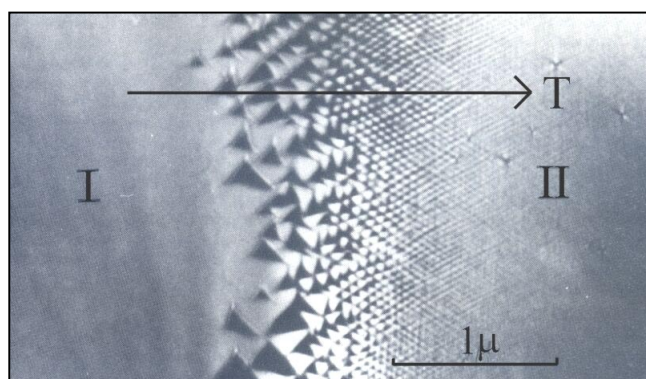


Abb. 1-6: Modulation durch Mikrodomänen beim  $\alpha$ - $\beta$ -Übergang des Quarzes. I = Tiefquarz, II = Hochquarz, T = Temperaturgradient von links nach rechts. Mit der Temperatur nimmt die Größe der Mikrodomänen von links nach rechts ab, bis ein homogener Bereich der Hochphase beobachtet wird. Aus VAN TENDELOO ET AL., 1976.

Die Domänen müssten zum Einen hinreichend klein sein, um im Mittel Beugung an ihnen zu ermöglichen und zum Zweiten abwechselnd die eine oder die andere der beiden möglichen Konfigurationen annehmen<sup>7</sup>. Um die Tatsache zu erklären, dass nur Satelliten erster Ordnung beobachtet werden, entnimmt der Autor der Satellitentheorie (KOREKAWA, 1967, BÖHM, 1976), dass es sich um eine Besetzungsmodulation handele. Die Änderung der Modulationsperiode mit der Temperatur und die dabei auftretenden, scheinbar inkommensurablen Werte interpretiert er als mögliche Folge einer statistischen Verteilung von verschiedenen großen Domänen um einen Mittelwert. Mit der Temperatur verlagere die Verteilung ihren Schwerpunkt.

Später hat BÖHM auf diesem Modell basierend Strukturfaktorrechnungen durchgeführt, die qualitativ die wichtigsten Charakteristika des  $\beta$ -Eukryptit-Beugungsbildes widerspiegeln (vgl. Abb. 1-7). Da die  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder um ihre Schwerpunkte gedreht würden, seien die Gerüstkationen nicht an der Modulation beteiligt. Da sich die Si-/Al-Ordnung durch die Modulation nicht ändere, nimmt BÖHM an, dass sich auch an der Li-Konfiguration nichts ändert und die Li-Ionen daher auch nicht an der Modulation beteiligt sind.

<sup>7</sup> Derartige Mikrodomänen sollten nicht verwechselt werden mit den weiter oben vorgestellten a- und c-Antiphasedomänen, deren Größe *nicht* mit der Temperatur variiert, wenn man vom gänzlichen Verschwinden der a-Antiphasedomänen beim Übergang in die Hochphase absieht.

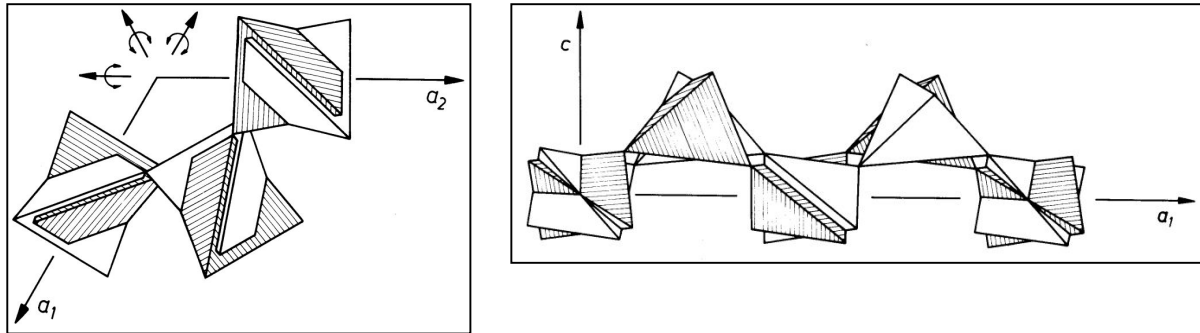


Abb. 1-8: Die beiden unterschiedlichen Gerüstkonfigurationen (schraffierte vs. weiße Tetraeder) im Modell nach BÖHM, 1983. **Links:** Projektion parallel  $c$ . **Rechts:** Projektion auf die  $a$ - $c$ -Ebene.

Die beiden von BÖHM verwendeten Konfigurationen wurden aus dem idealisierten Strukturmodell von SCHULZ UND TSCERRY (1972a) ermittelt, in dem die  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder nicht unterschieden werden. Es bleibt daher noch zu prüfen, ob auch dann noch zwei äquivalente Konfigurationen analog zu den  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Konfigurationen des Dauphinéer Zwillingsgesetzes beim Quarz existieren, wenn man die  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder als unterschiedlich betrachtet (vgl. Abschnitte 5.3.3 und 5.4.5).

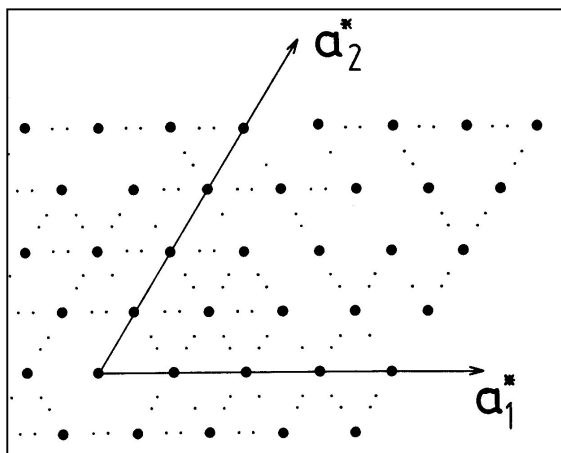


Abb. 1-7: Die von BÖHM ermittelte Verteilung der  $c$ -Überstruktur- und Satellitenreflexe in der HK1-Schicht. Es ist insbesondere bemerkenswert, dass das Modell der Beobachtung gerecht wird, dass Satellitenintensitäten nur paarweise um die Positionen der  $a$ -Reflexe der Raumtemperaturphase vorhanden sind.

#### 1.4.4.3 Vergleich zwischen Hoch- und Tiefphase

Die von GUTH UND HEGER (1979) beschriebene Hochphase oberhalb  $T_c$  wurde in der Raumgruppe  $P 6_2 2 2$  angegeben und weist gegenüber der Raumtemperaturphase nach TSCERRY ET AL. (1972c), die in der dazu enantiomorphen Raumgruppe  $P 6_4 2 2$  kristallisierte, halb so große hexagonale  $a$ -Gitterkonstanten auf. In der Strukturanalyse konnten nur 90% des Li lokalisiert werden, während bei Verfeinerungen gegen Daten des gleichen Kristalls in der Tiefphase vor und nach dem Erhitzen im Mittel 97% Li gefunden wurden. Die fehlenden 7% Li in der Hochphase konnten auch nicht in den oktaedrischen Lücken bestimmt werden, so dass sie als in Diffusion begriffen und damit als nicht lokalisierbar interpretiert wurden.

Wie in der Tiefphase befinden sich die Li-Atome bevorzugt auf Höhe der Si-Schichten, so dass auch hier ein Besetzungsverhältnis von  $\text{Li}_{\text{Si}}:\text{Li}_{\text{Al}}$  von 3:1 resultiert. Im

Unterschied zur Tiefphase sind jedoch alle Tetraederpositionen besetzt und zwar durch statistische Teilbesetzung der beiden Li-Positionen zu 68 bzw. 22 %.

Die unterschiedliche Ordnung der Li-Ionen in Hoch- und Tiefphase wurde von vielen Autoren als Ursache der Überstruktur bei Raumtemperatur angegeben (z.B. GUTH UND HEGGER, 1979, PILLARS UND PEACOR, 1973, KHOSROVANI UND SLEIGHT, 1999). Doch bereits TSCHERRY UND LAVES (1970) nahmen einen Umwandlungstypus an, der sowohl displazive Änderungen des Gerüsts involviert als auch Ordnungs-/ Unordnungsphänomene des Li – eine Ansicht, die auch von PRESS ET AL. (1980) geteilt und durch die Untersuchungen von XU ET AL. (1999) bestätigt wird. Dass das Gerüst signifikante Veränderungen während der Umwandlung erfährt, wird in Abschnitt 5.3.1.1 deutlich, wo die Atomverschiebungen zwischen den Strukturmodellen beider Phasen analysiert werden.

Für die Hochphase existiert abweichend von GUTH UND HEGERS Strukturmodell ein von PILLARS UND PEACOR (1973) ermitteltes Strukturmodell. Sie berichten, dass die Sauerstoffpositionen als Splitpositionen betrachtet werden müssen, mit der Begründung, dass die thermischen Ellipsoide der Sauerstoffatome stark elongiert waren. Weiterhin wurde eine ausschließliche Besetzung der Li-Tetraederpositionen auf Höhe der Si-Tetraederschichten ermittelt. Die R-Werte der insgesamt 6 Verfeinerungen bei verschiedenen Temperaturen lagen allerdings mit 9.2 bis 15.7% relativ hoch (Zum Vergleich: 6% bei GUTH, 1979).

Die Autoren bestätigen die Li-Verteilung bei Raumtemperatur, berichten aber für die Tiefphase bei einer Temperatur knapp unterhalb des Phasenübergangs, dass bereits in allen Kanälen Teilbesetzungen der jeweils zweiten Tetraederlücke vorliegen.

#### *1.4.4.4 Gitterkonstanten und Thermische Ausdehnung: Systematisierung der Literaturdaten*

Die stark anisotrope und insgesamt negative thermische Ausdehnung des  $\beta$ -Eukryptits hat dank der technischen Einsatzmöglichkeiten reges Interesse in der Literatur gefunden. Während die Phasenübergänge sich nicht in Form von Diskontinuitäten in den Gitterkonstanten und der thermischen Ausdehnung manifestieren, wurden Unterschiede je nach strukturellem Zustand gefunden. Um eine gewisse Systematisierung zu erzielen, findet sich in Tab. 1-2 eine Übersicht über Gitterkonstanten der Raumtemperaturphase und deren Ausdehnungskoeffizienten, die von verschiedenen Autoren ermittelt wurden.

Tab. 1-2: Literaturwerte für Gitterkonstanten und Ausdehnungskoeffizienten. Sortiert nach dem a/c-Verhältnis. Die Spalte „Überstruktur“ ermöglicht folgende Zuordnung: Typ 1 = „Nein, Nein“, Typ 2 = „Nein, Ja“, Typ 3 = „Ja, Ja“.

Autoren	Gitterkonstanten			Ausdehnungskoeffizienten			Überstruktur <sup>8</sup>	
	a/c	a	c	$\alpha_a$ [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\alpha_c$ [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\alpha_v$ [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	a	c
XU ET AL., 1999a	0.9593	10.5420(1) <sup>9</sup>	10.9891(3) <sup>9</sup>	5.98	-3.82	8.32	Nein	Nein
BEHRUZI UND HAHN, 1967	0.9503	10.512(4) <sup>9</sup>	11.062(2) <sup>9</sup>	-	-	-	Nein	Nein
BEHRUZI UND HAHN, 1977	0.9455	10.488 <sup>9</sup>	11.092 <sup>9</sup>	-	-	-	Nein	Nein
SCHULZ, 1974	0.9427	10.5088(6)	11.147(2)	6.9(4)	-15.5(6)	- 1.4(3)	Nein	Ja
KHOSROVANI UND SLEIGHT, 1999	0.9389	10.498(1)	11.181(1)	-	-	-	Ja?	Ja?
GUTH UND HE- GER, 1979	0.9389	10.502(5)	11.185(5)				Ja	Ja
SCHULZ, 1974	0.9385	10.5015(8)	11.185(3)	7.8(3)	-17.5(2)	- 2.1(3)	Ja	Ja
TIEN UND HUMMEL, 1964	0.9385	10.498	11.186	7.9	-16.9	-	Ja?	Ja?
TSCHERRY ET AL., 1972a;	0.9380	10.4818(3)	11.1750(7)	7.9	-15.2	„~0“?	Ja	Ja
LIECHTENSTEIN ET AL., 1998	0.9376	10.4940(3)	11.1921(4)	-	-	-	Ja	Ja
MEYER, 1975	0.9376	10.4934	11.1922	?	?	?	Ja?	Ja?
XU ET AL., 1999a	0.9376	10.4971(1)	11.1951(1)	7.26	-16.35	-6.34	Ja?	Ja?
BEHRUZI UND HAHN, 1967	0.9375	10.496(2) <sup>9</sup>	11.196(2)	-	-	-	Nein?	Ja
PILLARS UND PEACOR, 1973	0.9372	10.497(3)	11.200(5)	8.6	-18.4	-	Ja	Ja
GILLERY UND BUSH, 1959	0.9368	10.496	11.203	8.2	-17.6	-	Ja?	Ja?

Die Tabelle ist nach dem Verhältnis der hexagonalen Gitterkonstanten a/c sortiert. Während systematische Fehler bei absoluten Messungen der a- und c-Gitterkonstanten eine Vergleichbarkeit erschweren können, ist zu erwarten, dass derartige Fehler sich gleichartig auf beide Gitterkonstanten auswirken und folglich das a-/c-Verhältnis davon unberührt bleibt. Das hat sich im Falle der  $\beta$ -Eukryptit-Daten als Schlüssel dazu erwiesen, die verschiedenen Typen einer einheitlichen Betrachtung zu unterziehen.

<sup>8</sup> Fragezeichen dort, wo nicht ausdrücklich das Vorhandensein der entsprechenden Reflexe bejaht bzw. verneint wurde und daher die Einordnung aus der Angabe der Gitterkonstanten erfolgt.

<sup>9</sup> Werte zum Vergleich mit den anderen Zitaten verdoppelt.

Es sind hauptsächlich Analysen an Typ 3 durchgeführt worden, in denen a- und c-Gitterkonstanten gegenüber dem Quarz etwa verdoppelt sind. Typ 3 zeigt meistens eine negative Volumenausdehnung, Typ 1 eine positive Ausdehnung. Letzteres deckt sich mit der rein qualitativen Angabe in BEHRUZI UND HAHN (1977), dass Typ 1 eine leicht positive Ausdehnung habe. Für Typ 2 fand SCHULZ (1974) ein leicht negative Ausdehnung vor.

Wie Tab. 1-2 zu entnehmen ist, weist die als Typ 1 beschriebene Phase (keine a- und keine c-Überstruktur) das größte a/c-Verhältnis auf, die vom Typ 3 das kleinste. Die Einordnung einer Typ 2-Probe von BEHRUZI UND HAHN mitten in das Feld der Typ 3-Proben legt die Frage nahe, ob in dieser Probe möglicherweise die a-Reflexe übersehen wurden. Wenn man dies annimmt, so scheint es mit einer gewissen Zuverlässigkeit möglich zu sein, eine Probe allein auf Grund des a/c-Verhältnisses einem der drei Typen zuzuordnen! Allerdings geht aus dem Zitat klar hervor, dass den Autoren bereits Typ 3-Kristalle bekannt waren.

Die in Typ 1 vorhandene Si-/Al-Unordnung führt offenbar nicht zu einer mittleren Struktur aus den geordneteren Typen, denn dann wären mit mittleren (Si,Al)-O-Abständen bei ähnlicher Orientierung der Tetraeder auch ähnlich große Gitterkonstanten zu erwarten.

BEHRUZI UND HAHN (1977) beobachteten für Typ 1 im Vergleich mit Typ 3 allerdings mittlere (Si,Al)-O- und O-O-Abstände sowie mittlere O-(Si,Al)-O-Bindungswinkel, so dass die Unterschiede im Wesentlichen auf geringe Verzerrungen und größere Verkippungen der Tetraeder zurückzuführen sind, wie auch in Abschnitt 5.3.1.1 gezeigt wird.

Die Ausdehnungskoeffizienten der Typ 3-Kristalle und die Gitterkonstanten innerhalb jeder Gruppe in Tab. 1-2 differieren deutlich außerhalb der leider nur z.T. angegebenen Standardabweichungen. Wenn man davon ausgeht, dass die Messungen zu vernachlässigende systematische Fehler beinhalten, erscheint es naheliegend anzunehmen, dass außer dem strukturellen Zustand weitere Parameter wie z.B. die exakte chemische Zusammensetzung die Koeffizienten beeinflussen könnten. Leider kann anhand der Literaturdaten nicht untersucht werden, da außer in TSCHERRY ET AL. keine chemischen Analysen der Proben angegeben sind.

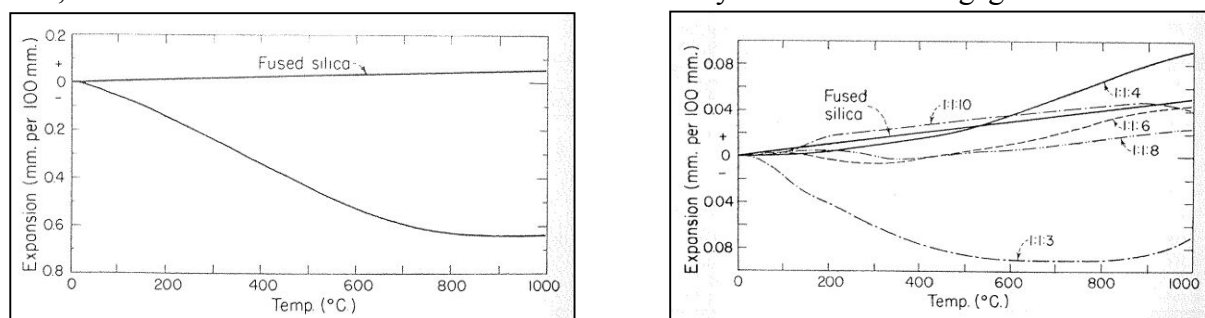


Abb. 1-9: HUMMELS (1951) Untersuchung der thermischen Ausdehnung verschiedener Vertreter des Systems  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ . Die Verhältniszahlen reflektieren die Oxidverhältnisse  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ . **Links:**  $\beta$ -Eukryptit im Vergleich zu einer Referenzsubstanz. **Rechts:**  $\text{SiO}_2$ -reichere Zusammensetzungen. Nur 1:1:3 hat eine  $\beta$ -Eukryptit-Struktur, 1:1:4 bis 1:1:8 sind Spodumene, 1:1:10 enthält Spodumen, Quarz und Cristobalit.



Eine weitere, im aktuellen Zusammenhang interessante Untersuchung hat HUMMEL (1951) durchgeführt (Abb. 1-9). Sie ist nicht in Tab. 1-2 erfasst, weil keine Gitterkonstanten angegeben wurden. Die Volumenausdehnung  $\alpha_V = -6.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  des  $\beta$ -Eukryptits (Oxidverhältnis  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:1:2$ ) von Raumtemperatur bis  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  entspricht den größten in Tab. 1-2 aufgeführten negativen Werten, diejenige der 1:1:3-Phase ( $\alpha_V = -1.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ist deutlich kleiner. Die Spodumen-Phasen 1:1:4 bis 1:1:8 zeigen bereits eine positive Ausdehnung. Die untersuchte Probe mit dem höchsten  $\text{SiO}_2$ -Anteil (1:1:10) ist ein Kristallgemisch aus Spodumen, Quarz und Cristobalit. Sie weist bei hohen Temperaturen eine Trendumkehr auf, d.h. eine negative Ausdehnung, die möglicherweise auf den Quarzanteil zurückgeht, da Hochquarz auch eine negative thermische Ausdehnung hat (vgl. Abschnitt 1.4.4.5, unten).

Durch die Änderung des Ausdehnungsverhaltens abhängig von der Zusammensetzung und die Parallelität zum Verhalten der Typ 2-Probe in Tab. 1-2 erscheint die Frage berechtigt, ob die geringere negative thermische Volumenausdehnung neben dem a/c-Verhältnis nicht ebenfalls ein Kennzeichen des Ordnungsgrades sein kann. Hierfür fehlen allerdings noch weitere Belege. Die sich daran anschließende Frage, ob eine Änderung der chemischen Zusammensetzung ähnliche Effekte hervorrufen kann wie die Änderung des strukturellen Zustandes, wird in den später folgenden Abschnitten 1.4.5 und 1.4.6 behandelt.

#### 1.4.4.5 Thermische Ausdehnung: Modelle zur Erklärung des anormalen Verhaltens

Einige Autoren haben sich mit der Frage beschäftigt, welche strukturellen Ursachen dem anormalen thermischen Ausdehnungsverhalten des  $\beta$ -Eukryptits zu Grunde liegen könnten. SCHULZ (1974) führte sie in einem Modell auf die zunehmende Besetzung der oktaedrisch koordinierten Zwischenpositionen in den Kanälen der Hochquarzstruktur zurück. Unter den Annahmen, dass (Si,Al)-O- und  $^{\text{IV}}\text{Li}$ -O-Abstände konstant bleiben und die kurzen  $^{\text{VI}}\text{Li}$ -O-Abstände durch zunehmenden Einbau von Li im Mittel größer werden, leitete er ein numerisches Ausdehnungsmodell ab, dass die negative Korrelation  $\Delta a/\Delta c$  gut widerspiegelt:  $\Delta a/\Delta c_{\text{beob}} = -2.2$ ,  $\Delta a/\Delta c_{\text{calc}} = -2.6$ . Demnach befänden sich bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  10–20 % des Li in VI-Koordination. In Abschnitt 1.4.4.3 wurde allerdings gezeigt, dass die Voraussetzung eines mit der Temperatur unveränderten Gerüsts nicht haltbar ist.

Dieser Interpretation von SCHULZ scheinen auch die Beobachtungen von KHOSROVANI UND SLEIGHT (1999) zum Teil zu widersprechen: Da bei Raumtemperatur ausschließlich tetraedrische Positionen besetzt werden, wie sämtliche Strukturanalysen zeigen, kann die Verteilung der Li-Ionen auf tetraedrische und oktaedrische Positionen bei noch niedrigeren Temperaturen keine Rolle mehr spielen, so dass dann ein „normaleres“ thermisches Verhalten zu erwarten wäre. Die Autoren haben jedoch im Bereich von 10 bis 250 K mittels einer Reihe

von Rietveldverfeinerungen eine noch stärker negative thermische Ausdehnung beobachtet als darüber.

Im Lichte dieser Beobachtungen ist die Schlussfolgerung dieser Autoren etwas irritierend, dass die obige These von SCHULZ bestätigt würde. Zur Stützung der These dokumentieren sie oberhalb 400 K eine starke Verschiebung des Li3 in Richtung der oktaedrischen Kanalposition: Während bis 400 K  $z_{\text{Li3}} \approx 1/3$  ist, sinkt der Wert bis auf ca. 0.283 bei 809 K. Oktaedrische Umgebung wäre für  $z_{\text{Li3}} \approx 0.235$  erreicht. D.h., der Schwerpunkt von Li3 befindet sich bei 809 K etwa auf halber Strecke zwischen der tetraedrischen und der oktaedrischen Position. Leider werden von den Autoren keine Temperaturparameter angegeben, um die Validität der Verfeinerungsergebnisse beurteilen zu können. Auch wurde offenbar nicht der Versuch unternommen, Li auf weiteren Kanalpositionen zu platzieren, um beispielsweise die von PILLARS UND PEACOR (1973) bei erhöhten Temperaturen festgestellte, zunehmende Fehlordnung der Li-Ionen zu testen.

Um die noch stärker negative thermische Ausdehnung des  $\beta$ -Eukryptits zwischen 10 und 250 K zu interpretieren, zitieren KHOSROVANI UND SLEIGHT das ganz analoge thermische Verhalten des Hochquarzes nach WHITE (1993). Dessen negative thermische Ausdehnung oberhalb der  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung wird auf zunehmende Knickschwingungen der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder zurückgeführt, die neben der anisotropen und insgesamt negativen thermischen Ausdehnung auch die scheinbare Verkürzung der Si-O-Abstände mit der Temperatur erklären könnten. Vor dem Hintergrund der obigen Zweifel an der Besetzung der möglichen oktaedrischen Li-Positionen wäre dies sicherlich auch ein attraktives Modell zur Erklärung des thermischen Verhaltens des  $\beta$ -Eukryptits nicht nur bei tiefen, sondern auch bei hohen Temperaturen.

#### 1.4.5 Phasenübergänge im LAS-System ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ )

Obwohl die Synthese der  $\beta$ -Eukryptite von TSCERRY ET AL. (1972b) mit stöchiometrischer Einwaage der Edukte erfolgte, lieferte die chemische Analyse der Produkte nicht die erwartete Stöchiometrie  $\text{LiAlSiO}_4$ , sondern die ungefähre Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.95}\text{Al}_{0.98}\text{Si}_{1.03}\text{O}_2$ . Da auch die chemische Analyse der eigenen Proben einen geringen, aber signifikanten Al-Unterschuss (und einen daraus berechneten Li-Unterschuss) ans Licht brachte (vgl. 1.5.2), erschien es sinnvoll, die Literatur auch daraufhin zu untersuchen, welche Phasenumwandlungen bzw. graduellen Änderungen des  $\beta$ -Eukryptits sich abhängig von der chemischen Zusammensetzung ergeben.

Aus dem in Abschnitt 1.3 gezeigten Phasendiagramm (Abb. 1-2) des Systems  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  nach BEALL (1994) geht bereits hervor, dass Eukryptitphasen bis zu einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von ca. 58 Gew% stabil sind. Das entspricht in etwa einem Oxidverhältnis

$\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  von 1:1:3. In der verkürzenden Nomenklatur, die hier wie z.B. in BIERHAUS (1978) verwendet werden soll, entspricht dies der Zusammensetzung LA3S. Der  $\beta$ -Eukryptit ( $\text{LiAlSiO}_4$ ) mit den molaren Verhältnissen 1:1:2 entspricht demnach LA2S (47.7 Gew%  $\text{SiO}_2$ ), der Spodumen ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) der verkürzten Formel LA4S (64.4 Gew%  $\text{SiO}_2$ ).

BIERHAUS stellte Phasen der Zusammensetzungen LA2S, LA3S, LA4S und LA5S nach dem Flussverfahren<sup>10</sup> und durch Kristallisation aus dem Glaszustand her<sup>11</sup>. Die chemische Analyse mittels Elektronenstrahlmikrosonde (EMS) lieferte in den meisten Fällen einen geringen Al- und somit auch Li-Unterschuss. Die Beugungsdiagramme der Proben LA2S und LA3S entsprachen den erwarteten Hochquarz-ähnlichen Phasen, die Proben LA4S und LA5S wurden als Keatitphasen identifiziert ( $\beta$ -Spodumen oder  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -II, vgl. LI UND PEACOR, 1968). Während Präzessionsaufnahmen des  $\beta$ -Eukryptits (LA2S) a- und c-Überstrukturreflexe zeigen, existieren in der LA3S-Hochquarzphase an Stelle der Überstrukturreflexe nur noch diffuse Stäbe bzw. „Röhren“ parallel zu  $c^*$  und in hexagonalen Ebenen wie H1L (Abb. 1-10). Die Röhren wurden von BÖHM (1980) als diffuse Streuung beschrieben, die von zweidimensionalen strukturellen *clustern* verursacht werden.

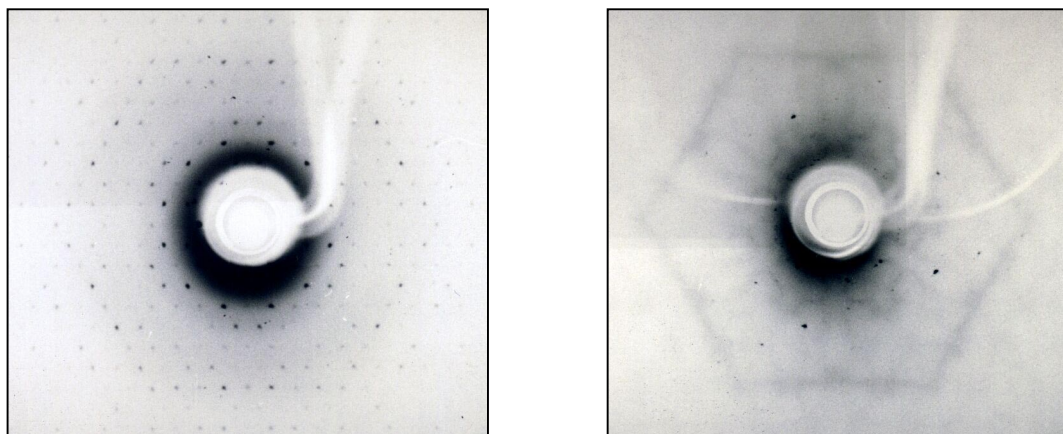


Abb. 1-10: h1l-Präzessionsaufnahmen der Phasen LA2S und LA3S aus BIERHAUS (1978). LA2S zeigt scharfe a- und c-Reflexe (**links**), LA3S nur noch diffuse Stäbe (**rechts**).

NAGEL (1980) untersuchte im gleichen System Mischkristalle im Bereich von LA2S bis LA3S mit feineren Schritten in der Zusammensetzung: LA2S, LA2.3S, LA2.6S, LA2.9S. Die chemischen Analysen mittels EMS belegten bis auf LA2S gegenüber der Einwaage stets einen signifikanten  $\text{SiO}_2$ -Überschuß. Die Abweichungen wachen graduell mit der Zunahme des erwarteten  $\text{SiO}_2$ -Anteils von LA2.34S statt LA2.3S bis LA3.1S statt LA2.9S.

<sup>10</sup> Vgl. Abschnitt 1.5.1

<sup>11</sup> Hierbei wird eine stöchiometrische Mischung der Edukte aufgeschmolzen und anschließend durch rasches Abkühlen zu einem Glas erstarrt. Das Glas wird dann bei hohen Temperaturen, aber deutlich unterhalb des Schmelzpunktes auskristallisiert.

Das Beugungsdiagramm der LA2S-Probe weist bei Raumtemperatur an Stelle der a-Reflexe Satellitenpaare auf, so dass leider nicht der gewünschte strukturelle Zustand von Typ 3 vorliegt. Entsprechend ist für die anderen Zusammensetzungen nicht unbedingt davon auszugehen, dass ein Zustand maximaler Ordnung in den Synthesen herbeigeführt wurde. Die relativen Änderungen des Beugungsdiagrammes, die mit der chemischen Änderung einhergehen, sind dennoch im vorliegenden Kontext interessant: Bereits LA2.34S zeigt nur noch scharfe c-Reflexe – also eine weitgehende Si-/ Al-Ordnung – und an Stelle der a-Reflexe sehr diffuse Reflexe. Die Proben LA2.8S und LA3.1S indes zeigen auch an Stelle der c-Reflexe nur noch diffuse Reflexe, diesmal in Form von Ringen. Dies entspricht also der Beobachtung von BIERHAUS.

Da sich bei den Proben von NAGEL der chemische Einfluß und der Synthese-bedingte Einfluß auf den Ordnungsgrad überlagern, kann man hier nur das Ergebnis festhalten, dass die allgemeine Tendenz besteht, dass mit zunehmendem Einbau von SiO<sub>2</sub> die Ordnung im Kristall herabgesetzt wird. Die Kristallstrukturbestimmung des  $\beta$ -Eukryptits durch TSCHERRY ET AL. (1972c) erfolgte an einem etwas SiO<sub>2</sub>-angereicherten Mischkristall der Zusammensetzung Li<sub>0,95</sub>Al<sub>0,98</sub>Si<sub>1,03</sub>O<sub>2</sub><sup>12</sup>. Da dieser Kristall offenbar so gut geordnet war, dass keine Auffälligkeiten an den a-Reflexen beobachtet wurden, muss gefolgert werden, dass chemisch bedingte Unordnung sich bis zu einem gewissen Grad in bei Raumtemperatur gemessenen Beugungsbildern nicht äußert. Die unterschiedlichen Umwandlungstemperaturen für Typ 3-Kristalle (vgl. 1.4.4.1) scheinen dagegen eine viel empfindlichere Sonde für den Ordnungsgrad zu sein und führen zu der entsprechenden Verallgemeinerung in Abschnitt 1.4.6.5.

XU ET AL. (2000) untersuchten die gleiche Mischkristallreihe mit einem größeren Raster. Die von ihnen synthetisierten Pulverproben der Reihe Li<sub>1-x</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>1+x</sub>O<sub>4</sub> mit x = 0, 0,2, 0,33, 0,5, 0,69 und 0,9 entsprechen in der obigen Notation den Zusammensetzungen LA2S (Eukryptit), LA3S, LA4S (Spodumen), LA6S, LA10.9S und LA40S. Die in XU ET AL. (1999b) beschriebenen Proben wurden allerdings nicht unter gleich bleibenden Bedingungen hergestellt: LA2S und LA3S wurden bei Normaldruck durch Festkörperreaktionen aus Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> hergestellt. LA10.9S wurde aus der Glasphase erzeugt. LA4S, LA6S und LA40S erzielten wie bei HUMMEL (1951) in Festkörperreaktionen Keatitphasen bzw. Gemische aus Keatit und  $\alpha$ -Cristobalit, also ähnliche Produkte wie auch aus dem Phasendiagramm in Abb. 1-2 zu erwarten wären. Daher wurden sie anschließend unter Drücken von 15 bis 20 kbar bei hohen Temperaturen umgewandelt. Das untersuchte System entspricht also nicht wie

---

<sup>12</sup> Mit x  $\approx$  0,03 ergibt sich für die oxidische Formel LA2.12S.

Abb. 1-2 einem planaren Schnitt durch das dreidimensionale p-T-x-System bei konstantem Druck.

Da nur LA2S und LA3S tatsächlich einphasige Pulverbeugungsdiagramme lieferten, während die Reflexe in den Diagrammen von LA6S, LA11.3S und LA40S zweifach bzw. fünffach aufgespalten waren, soll hier nur das Verhalten dieser zwei Phasen behandelt werden<sup>13</sup>. Beide Phasenmodelle wurden als Typ 3 angenommen und mit der Rietveldmethode verfeinert. Das a/c-Verhältnis der Gitterkonstanten des LA2S ordnet sich mit 0.9377 sehr schön bei Typ 3 in Tab. 1-2 ein, das von LA3S mit 0.9571 dagegen sehr klar bei Typ 1. Da für LA3S zwar die verfeinerten Parameter der Elementarzelle angegeben wurden, aber keine Abstände und Winkel, wurden diese hier mit ZellTran berechnet (Tab. 1-3). Dabei zeigte sich, dass das Modell für LA3S nicht mittlere Bindungsabstände und –winkel für die Gerüsttetraeder liefert, wie man durch die von den Autoren angedeutete Mischbesetzung der Gerüstkationenpositionen erwarten würde. Statt dessen treten in den (Al,Si)O<sub>4</sub>-Tetraedern gemischte Bindungsabstände auf, die kristallchemisch bedenklich erscheinen, da eine so große Streuung der Abstände im selben Gerüsttetraeder in Alumo-Silikatstrukturen untypisch ist (vgl. z.B. PUTNIS, 1992) und aus energetischen Gründen zumindest erwartet werden kann, dass sich das Kation annähernd im Schwerpunkt des Tetraeders befindet.

Tab. 1-3: Abstände d [Å] und Winkel [°] des Gerüsts der Phase LA3S (x = 0.2) aus XU ET AL. (2000). Die von den Autoren angedeuteten Mischbesetzungen der Kationenpositionen werden nur in der Titelzeile explizit angegeben. Kristallchemisch auffällige Werte sind hervorgehoben.

<b>(Si,Al)1-Tetraeder</b>		<b>(Si,Al)2-Tetraeder</b>		<b>(Al,Si)1-Tetraeder</b>		<b>(Al,Si)2-Tetraeder</b>	
<b>Atome</b>	<b>d<sub>Atome</sub></b>	<b>Atome</b>	<b>d<sub>Atome</sub></b>	<b>Atome</b>	<b>d<sub>Atome</sub></b>	<b>Atome</b>	<b>d<sub>Atome</sub></b>
Si1-O3 <sub>2x</sub>	1.600	Si2-O2	1.639	Al1-O1 <sub>2x</sub>	1.653	Al2-O4	1.647
Si1-O1 <sub>2x</sub>	1.660	Si2-O2	1.640	Al1-O2 <sub>2x</sub>	1.729	Al2-O3	1.793
		Si2-O4	1.679				
		Si2-O4	1.680				

<sup>13</sup> LA6S und LA40S wurden in den Rietveldanalysen trotzdem einphasig behandelt. Aus den Gitterkonstanten der gegen die obigen Daten durchgeführten sechs Rietveldanalysen plus der einer Quarzprobe wurden zwei Phasenübergänge heraus gelesen: Zum einen der aus den Angaben von NAGEL (1980) sowie NAGEL UND BÖHM (1982) zu entnehmende Übergang zur ungeordneten Hochquarzphase (keine a- und c-Reflexe) bei ca. x = 0.3 und zum zweiten ein Übergang in die  $\alpha$ -Quarz-Struktur bei ca. x = 0.65, der sehr nahe an der Grenze zum Q + P-Feld in Abb. 1-2 liegt.

(Si,Al)1-Tetraeder			(Si,Al)2-Tetraeder			(Al,Si)1-Tetraeder			(Al,Si)2-Tetraeder		
Atome	Winkel	d <sub>O-O</sub>	Atome	Winkel	d <sub>O-O</sub>	Atome	Winkel	d <sub>O-O</sub>	Atome	Winkel	d <sub>O-O</sub>
O3- Si1-O3	94.32	2.347	O2- Si2-O2	113.9	2.749	O1- Al1-O1	114.0	2.605	O4- Al2-O4	113.4	2.753
O3- Si1- O1 <sub>2x</sub>	120.6	2.833	O2- Si2- O4 <sub>2x</sub>	100.7	2.555	O1- Al1- O2 <sub>2x</sub>	113.6	2.830	O4- Al2- O3 <sub>2x</sub>	102.6	2.687
O3- Si1- O1 <sub>2x</sub>	107.2	2.625	O2- Si2- O4 <sub>2x</sub>	114.9	2.797	O1- Al1- O2 <sub>2x</sub>	112.2	2.807	O4- Al2- O3 <sub>2x</sub>	107.1	2.768
O1- Si1-O1	107.4	2.675	O4- Si2-O4	112.5	2.793	O2- Al1-O2	101.7	2.681	O3- Al2-O3	124.3	3.171

Der z-Parameter des Li3-Atoms ( $z_{\text{Li}3} = 0.316$ ) zeigt interessanterweise eine leichte Tendenz in Richtung der oktaedrischen Position wie sie oben auch aus den temperaturabhängigen Untersuchungen von KHOSROVANI UND SLEIGHT (1999) zitiert wurden. Auf Grund der Zweifel an der Validität des Strukturmodells für das Gerüst ist allerdings auch diese Beobachtung nicht gesichert, so dass hier auf eine weitere Berücksichtigung dieser Analyse verzichtet werden muss.

### 1.4.6 $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell: Schlussfolgerungen aus dem Literaturüberblick für $\beta$ -Eukryptit

#### 1.4.6.1 Das a/c-Verhältnis der Gitterkonstanten reflektiert den Typ des $\beta$ -Eukryptits.

Tab. 1-2 belegt für die meisten Literaturzitate eine klare Korrelation zwischen dem a/c-Verhältnis der Gitterkonstanten und dem berichteten Typ des  $\beta$ -Eukryptits. Eine von BEHRUZI UND HAHN (1967) angegebene Variante, von der nur c-Reflexe berichtet wurden (Typ 2), fällt allerdings mitten in das Feld der Typ 3-Kristalle. Da den Autoren bereits die Typ 3-Variante bekannt war, erscheint es unwahrscheinlich – wenn auch nicht unmöglich –, dass die a-Reflexe übersehen wurden. Immerhin berichten die Autoren von der Beobachtung „diffuser a-Reflexe“ bei einigen Kristallen, so dass die Probe doch zumindest sehr nahe an Typ 3 heranreichen könnte.

Die Diskussion der Strukturanalyse eines Mischkristalls  $\text{Li}_{0,8}\text{Al}_{0,8}\text{Si}_{1,2}\text{O}_4$  von XU ET AL. (2000) ließ Zweifel an der Korrektheit des resultierenden Strukturmodells und an der Behandlung als Typ 3 aufkommen. Die einfache Betrachtung des a/c-Verhältnisses dieser Probe führ-

te hingegen direkt zu der Vermutung, dass es sich bei dieser Probe nicht um den angenommenen Typ 3 handelt, sondern eher um Typ 1.

#### 1.4.6.2 Analogie zwischen Änderung des Ordnungszustandes und Änderung der Temperatur

SCHULZ (1974) verglich zwei Bruchstücke desselben Einkristalls, von denen das eine nach der Synthese unbehandelt blieb und Typ 3-Charakteristika zeigte, während das andere durch eine Temperaturbehandlung bei 1300 °C in Typ 2 umgewandelt wurde. Unter Berufung auf ähnliches Verhalten in anderen Alumo-Silikaten folgert er, dass die Temperaturbehandlung Si-/Al-Unordnung herbeiführe und somit die Ursache für die Umwandlung in Typ 2 darstelle<sup>14</sup>.

Die Ausdehnungskoeffizienten und Gitterkonstanten der beiden Proben finden sich in Tab. 1-2 (oben). Die Beobachtungen führten SCHULZ zu der Überlegung, dass Typ 2 ein ähnliches Verhalten zeige wie Typ 3 bei höheren Temperaturen. Die in Tab. 1-2 angegebenen Ausdehnungskoeffizienten für Typ 3-Kristalle haben stets negative Werte  $\alpha_c$  parallel zur c-Achse und positive  $\alpha_a$  für die Ausdehnung senkrecht dazu. Mit steigender Temperatur ändert sich daher das a/c-Verhältnis zu größeren Werten. Dies entspricht tatsächlich qualitativ dem Verhalten beim Übergang von Typ 3 zu Typ 2 und schließlich Typ 1 und bestätigt daher die SCHULZ'sche These.

KRAUSE (1982) fand in seinen TEM-Untersuchungen heraus, dass  $T_0$  und  $T_2$  bei einer Probe, die bei Raumtemperatur bereits eine Modulation zeigte, gegenüber einer Typ 3-Probe parallel zu niedrigeren Temperaturen verschoben wurden<sup>15</sup>. Auch diese Beobachtung zeigt, dass die Änderung des strukturellen Zustandes in Richtung größerer Unordnung zu einem Verhalten führt, das bei geordneten Proben vom Typ 3 bei höheren Temperaturen beobachtet wird. Außerdem weist die Parallelitverschiebung der Phasenabfolge darauf hin, dass auch der Übergang in die modulierte Phase primär durch den Grad der Si-/Al-Unordnung bestimmt wird und damit vom strukturellen Zustand des Gerüsts abhängt, und eine mögliche Li-Ordnung sich nur als Reaktion auf Änderungen des Gitters einstellt.

Die Untersuchungen von KRAUSE bzw. KRAUSE UND BÖHM (1982) zeigen jedoch auch die Grenzen der Analogie auf: Die a-Antiphasendomänen in Typ 3-Kristallen sind wesentlich größer als die in Kristallen, die bei Raumtemperatur bereits Satelliten zeigen, also zwischen Typ 3 und Typ 2 anzusiedeln sind. Diese Beobachtung ist unabhängig von der Temperatur bis zum Phasenübergang bei  $T_0$  und nach erneutem Überschreiten von  $T_0$  treten die gleichen Do-

<sup>14</sup> In Abschnitt 1.4.6.5 wird diese Interpretation in modifizierter Form aufgegriffen und in den Abschnitten 2.2 und 2.3 eingehender diskutiert.

<sup>15</sup>  $T_0$  und  $T_2$  wurden als grobe Abschätzung berichtet, ohne explizit diese Bezeichnungen zu verwenden.

mänengrößen wieder auf, nach MÜLLER (1979) sogar an den gleichen Positionen. Ein Kristall mit Zustand zwischen Typ 3 und Typ 2 erreicht daher bei keiner Temperatur die geringe Antiphasendomänenkonzentration des Typ 3-Kristalles. Die Analogie endet hier also.

#### 1.4.6.3 *Analogie zwischen Änderung der chemischen Zusammensetzung im System $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ und Änderung der Temperatur*

Die Änderung der chemischen Zusammensetzung einer Probe zeitigt wie die Änderung des Drucks oder der Temperatur nicht selten Phasenumwandlungen, wie z.B. dem T-x-Diagramm für das System  $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  in Abb. 1-2 zu entnehmen ist. Für Zusammensetzungen, die nicht weit von der des  $\beta$ -Eukryptits liegen, lässt sich im Falle des  $\beta$ -Eukryptits darüber hinaus in erster Näherung feststellen, dass eine Änderung der chemischen Zusammensetzung im System  $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  und eine Änderung der Temperatur ähnliche Wirkungen zeitigen. Dies ist keineswegs selbstverständlich, denn andere chemische Verunreinigungen führen zu ganz anderen Phasenumwandlungen, wie z.B. aus Abschnitt 1.2 zu entnehmen ist.

Auch diese These lässt sich anhand der Daten in Tab. 1-2 bestätigen: Während das von den Autoren angegebene Strukturmodell der Zusammensetzung LA3S bezüglich des Inhaltes der Elementarzelle nach der Analyse in Abschnitt 1.4.5 in Zweifel gezogen werden kann, ist davon auszugehen, dass die Gitterkonstanten korrekt sind<sup>16</sup> und allenfalls noch halbiert werden müssten.

Wenn das so ist, bestätigt sich der angegebene Trend: Während das a/c-Verhältnis der  $\beta$ -Eukryptit-Zusammensetzung LA2S mit 0.9376 sehr gut in den Typ 3-Bereich der Tab. 1-2 passt, deutet dasjenige der Zusammensetzung LA3S mit  $a/c = 0.9571$  eine Typ 1-Phase an, in der a- und c-Überstrukturreflexe fehlen müssten. Leider wurde für diese Probe nicht explizit angegeben, ob Überstrukturreflexe zu beobachten waren. Allerdings zeigten die Einkristalluntersuchungen von BIERHAUS (1978) und NAGEL (1980) keine scharfen Überstrukturreflexe mehr für eine solche Zusammensetzung. Diese Beobachtungen, das a-/c-Verhältnis und die Zweifel an dem angegebenen Strukturmodell lassen es daher durchaus als wahrscheinlich erscheinen, dass es sich um Typ 1 handelt.

Demnach führt ein zunehmender  $\text{SiO}_2$ -Gehalt in  $\beta$ -Eukryptit-Mischkristallen wie die oben angeführte Zunahme der Unordnung in Analogie zur Temperatur zu einem größeren a-

<sup>16</sup> Diese Einschätzung beruht darauf, dass mittels Rietveldanalyse auch dann eine recht präzise Bestimmung der Gitterkonstanten aus den Reflexpositionen erfolgt, wenn das Strukturmodell noch Fehler aufweist. Voraussetzung ist nur, dass viele der Reflexprofile bereits recht gut beschrieben werden, also viele annähernd passende Strukturfaktoren berechnet werden. Dass das so ist, wird durch die recht guten Profil-R-Werte ( $R_{wp} = 6.7$ ,  $R_p = 5.23$ ) angedeutet, auch wenn diese nicht immer wirklich aussagekräftig sind, wie HILL UND FISCHER (1990) gezeigt haben.



$a/c$ -Verhältnis, womit die qualitative Äquivalenz belegt werden kann. Hierbei ist zu bedenken, dass ein zunehmender  $\text{SiO}_2$ -Gehalt natürlich ebenfalls die Si-/Al-Ordnung in zunehmendem Maße zerstört, woraus sich die qualitative Äquivalenz beider Effekte unmittelbar ergibt. Leider geben weder BIERHAUS noch NAGEL explizit Gitterkonstanten für die von ihnen verwendeten Mischkristalle an, so dass hieraus keine Belege bezüglich ihres Verhaltens entnommen werden können.

BÖHM (1980) gibt dagegen für die von BIERHAUS bzw. NAGEL untersuchten Kristalle der Zusammensetzung LA3S Gitterkonstanten an. Mit  $a = 5.211(3) \text{ \AA}$  und  $c = 5.476(4) \text{ \AA}$  ergibt sich ein  $a/c$ -Verhältnis von 0.952, welches hervorragend den für Typ 1 beobachteten Werten in Tab. 1-2 und dem Temperatur-abhängigen Verhalten von Typ 3 entspricht. Auch hier bestätigt sich also in erster Näherung, dass Änderungen des strukturellen Zustands<sup>17</sup>, der chemischen Zusammensetzung oder der Temperatur ähnliche Wirkungen auf die physikalischen Eigenschaften herbeiführen.

#### 1.4.6.4 Unabhängige Bestätigungen und Grenzen der beiden Analogien

VON NAGEL UND BÖHM (1982) veröffentlichte Untersuchungen zur Ionenleitfähigkeit von  $\beta$ -Eukryptit-Mischkristallen, in denen ebenfalls der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt variiert wurde, ermöglichen einen unabhängigen Test für die analoge Wirkung von chemischer Zusammensetzung und Temperatur. Das Maximum der Ionenleitfähigkeit abhängig von der Zusammensetzung wurde bei einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt gefunden, der etwas größer ist als in reinem  $\beta$ -Eukryptit ( $x = 0.07$ , entsprechend der Zusammensetzung LA2.3S). Diese Phase wird als bei Raumtemperatur moduliert angegeben. Die spezifische Leitfähigkeit der Typ 3-Kristalle wächst mit der Temperatur, so dass sich hier die Analogie der Wirkungen von Temperatur und chemischer Zusammensetzung in der Mischkristallreihe auf physikalische Eigenschaften bestätigt.

Weiterhin wurden zwei unterschiedlich geordnete Proben mit der  $\beta$ -Eukryptit-Zusammensetzung LA2S untersucht. Für die Probe, die bei Raumtemperatur Satellitenreflexe aufweist, wurden höhere Werte der spezifischen Leitfähigkeit ermittelt als für die Typ 3-Probe, was ebenfalls der Temperatur-abhängigen Tendenz von Typ 3 entspricht. Damit wird auch die qualitative Analogie zwischen der Wirkung des strukturellen Zustands und der Temperatur unabhängig bestätigt.

Die Grenzen der Analogien werden durch eine dritte Beobachtung deutlich: Die Differenz zwischen den spezifischen Leitfähigkeiten parallel und senkrecht zu den Strukturkanälen ist für Typ 3 und für die ungeordnetere Probe unabhängig von der Temperatur konstant. Die

---

<sup>17</sup> Die Änderung des strukturellen Zustands betrifft sehr wahrscheinlich den Ordnungszustand der Probe, wie später detaillierter ausgeführt wird.

Beträge der Differenzen unterscheiden sich für die beiden Typen aber massiv, d.h. die Leitfähigkeitsdifferenz einer ungeordneten Struktur erreicht *nicht* bei erhöhter Temperatur diejenige von Typ 3, so dass die Analogie hier endet.

Die Grenze der Analogie zwischen Ordnungsgrad und Temperatur, die sich aus dem von KRAUSE UND BÖHM festgestellten Unterschied im Verhalten von ungeordnetem, bei Raumtemperatur moduliertem  $\beta$ -Eukryptit und geordnetem Typ 3 hinsichtlich der Domänengrößen ergibt, wurde bereits in Abschnitt 1.4.6.2 behandelt.

Beide Einschränkungen der Analogien beruhen auffallenderweise auf Beobachtungen an Phasen, die bereits bei Raumtemperatur moduliert waren. Man könnte daher einwenden, dass die Modulation möglicherweise selber die Ursache für die Abweichungen ist, so dass beim Übergang von Typ 3 zu Typ 2 ein intermediäres Feld eingeführt werden muss, das die modulierte Phase umfasst und in dem die Analogieregeln nicht greifen. Dabei ist allerdings zu bedenken, dass für Typ 3 beim Aufheizen keinerlei Anomalien im Temperaturbereich der modulierten Phase hinsichtlich thermischer Ausdehnung und Ionenleitfähigkeit berichtet wurden.

Daher kann zusammenfassend festgestellt werden, dass die Analogien von Temperatur, Ordnungsgrad und chemischer Zusammensetzung in erster Näherung für die Gitterkonstanten, das thermische Verhalten und die Ionenleitfähigkeit gelten, nicht jedoch bei detaillierter Betrachtung von Eigenschaften wie z.B. Antiphasendomänengrößen und Anisotropie der Leitfähigkeit.

#### 1.4.6.5 $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell: Modell zur Erklärung der uneinheitlichen Literaturdaten

Mit Hilfe der vorangegangenen Thesen lässt sich nun die verwirrende Vielfalt der metastabilen Phasen des  $\beta$ -Eukryptits und ihres uneinheitlichen Umwandlungsverhaltens auf überschaubare Weise interpretieren. Beobachtungen, die es unter einen Hut zu bringen gilt, sind unter anderem die folgenden:

- Bei Raumtemperatur existieren sehr verschiedene strukturelle Zustände, die alle auf einem Quarz-ähnlichen Aufbau basieren: Typ 3 hat eine 2a- und 2c-Überstruktur, Typ 2 nur eine 2c-Überstruktur, Typ 1 gar keine Überstruktur relativ zur Hochquarzzelle. Zwischen Typ 3 und Typ 2 gibt es Phasen, die zusätzlich zu den a-Reflexen oder anstatt der a-Reflexe Satelliten zeigen.
- Der Phasenübergang von der Tief- in die Hochphase wurde bei sehr verschiedenen Temperaturen  $T_0$  beobachtet.
- Die Phasenübergänge bei  $T_1$  und  $T_2$ , die den Stabilitätsbereich der modulierten Phase markieren, wurden ebenfalls bei sehr verschiedenen Temperaturen beobachtet. Es gibt sogar Proben, die bei Raumtemperatur die genannte Modulation zeigen.

$T_1$  wurde entsprechend deutlich erniedrigt beobachtet,  $T_2$  bei Raumtemperatur noch gar nicht erreicht.

Zur Interpretation dieser Phänomene können nun die obigen Thesen herangezogen und in einem einheitlichen Modell zusammengefasst werden, auf das im weiteren Text unter der Bezeichnung „ $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell“ Bezug genommen wird:

1. Eine Erhöhung der Temperatur ( $T$ ), eine Erhöhung des  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ( $x$ ) oder eine Verminderung der strukturellen Ordnung ( $Q$ , hier vermutlich Si-/ Al-Ordnung, wie weiter unten zu untersuchen sein wird) zeitigt jeweils ähnliche Wirkungen auf physikalische Eigenschaften des  $\beta$ -Eukryptits. Das gilt z.B. für  $a/c$ -Verhältnisse (vgl. Abschnitte 1.5.4.2 und 2.4.4), Li-Ionenleitfähigkeitswerte, das Beugungsbild und, wie in Kap. 5 gezeigt wird, die Kristallstruktur.
2. Ein Kristall mit erhöhtem  $x$  oder vermindertem  $Q$  zeigt für die genannten Eigenschaften ein Verhalten, das ein wohlgeordneter, stöchiometrischer Kristall bei höherer Temperatur aufweist. Hiermit korrespondiert, dass die temperaturabhängige Steigung der Li-Ionenleitfähigkeit durch  $x$  oder  $Q$  kaum verändert wird, und dass die Übergangstemperaturen  $T_0$ ,  $T_1$  und  $T_2$  durch steigendes  $x$  oder schwindendes  $Q$  zu geringeren Werten verschoben werden. Diese Überlegung wird durch die Beobachtungen verschiedenster Übergangstemperaturen gestützt (vgl. Abschnitt 1.4.4). Durch den großen Temperaturbereich von mehreren 100 K könnten sie eine sehr empfindliche Sonde für den Ordnungsgrad der Probe sein.
3. Einige Eigenschaften setzen der Analogie der Wirkungsweisen von  $T$ ,  $x$  und  $Q$  Grenzen. Das gilt z.B. für die Anisotropie der Ionenleitfähigkeit und für die Durchmesser der Antiphasendomänen.
4. Der Grad der Si-/ Al-Ordnung bestimmt die physikalischen Eigenschaften des  $\beta$ -Eukryptits. Wenn das richtig ist, dann ist zu vermuten, dass jeder intermediäre strukturelle Zustand zwischen Typ 3 und Typ 1 verwirklicht werden kann. Die berichtete Beobachtung von Typ 2 ist daher nur das Glied einer Kette von Zwischenzuständen<sup>18</sup>. Tatsächlich sind ja bereits viele Zustände beobachtet worden, wie in den Abschnitten 1.4.4 und 1.4.5 gezeigt wurde. Auch die anderen physikalischen Eigenschaften können wahrscheinlich intermediäre Werte in den Grenzen von Typ 3 und Typ 1 annehmen. Dies wird in der weiteren Arbeit ebenfalls detailliert untersucht.

---

<sup>18</sup> Möglicherweise existiert Typ 2 bei Raumtemperatur in reiner Form gar nicht. Wenn die Si-/Al-Ordnung so weit zerstört ist, dass bei Raumtemperatur nicht einmal mehr Satelliten zu beobachten sind, müssten die  $c$ -Reflexe zumindest schwächer und breiter werden, da die Fernordnung der  $c$ -Überstruktur schwindet.

5. Das Si-/ Al-Verhältnis ist wahrscheinlich einstellbar durch eine Änderung des SiO<sub>2</sub>-Gehalts, durch die Wahl der Synthesebedingungen und durch eine geeignete thermische Behandlung. Der Einfluss einer thermischen Behandlung wird in den Abschnitten 2.2 und 2.3 genauer untersucht.

Wenn das angegebene Modell stimmt, lassen sich sogleich einige weitere Hypothesen darauf gründen, die eine Untersuchung lohnen. Wenn der Grad der Si-/ Al-Ordnung die dramatischen Unterschiede in den beobachteten Übergangstemperaturen bestimmt, wäre z.B. anzunehmen, dass die in der Raumtemperatur beobachtete Li-Ordnung keineswegs die treibende Kraft für die Übergänge bei  $T_2$ ,  $T_0$  und  $T_1$  sein kann, wie in der Literatur oft angenommen wurde. Die Li-Ordnung wäre dann als reine Reaktion auf Veränderungen des Gerüsts zu verstehen, die durch die Änderung der Si-/ Al-Ordnung induziert werden. Aus diesem Grunde werden in Kap. 5 unter anderem Detailuntersuchungen zur Rolle des Li in der  $\beta$ -Eukryptit-Struktur dokumentiert.

#### 1.4.6.6 *Besondere Beobachtungen im Lichte des einheitlichen $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodells*

a) Die Beobachtung von unterschiedlichen, im gleichen Kristall nebeneinander vorliegenden Ordnungszuständen durch KRAUSE UND BÖHM (1982) ist durch das obige Modell noch nicht endgültig aufzuklären. Warum sollten Bereiche des gleichen Kristalls unterschiedliche Si-/Al-Ordnungsgrade aufweisen? Zwei Möglichkeiten sind hier zu diskutieren:

Eine mögliche Erklärung basiert auf der von MÜLLER (1979) dokumentierten Beobachtung, dass die  $\beta$ -Eukryptit-Proben auf den Elektronenstrahl im TEM extrem empfindlich mit einer Änderung des Ordnungszustandes reagieren (vgl. Abschnitt 1.4.1). Entsprechend könnte es sein, dass die verschiedenen Probenbereiche KRAUSES UND BÖHMS durch den Elektronenstrahl eine unterschiedlich starke Veränderung erfahren haben.

Schließt man in einem zweiten Ansatz aus, dass die Proben durch das TEM-Experiment verändert wurden, muss man annehmen, dass die unterschiedlich geordneten Bereiche infolge der Synthese entstanden sind. Die Diskussion des von den Autoren verwendeten Schmelzflussverfahrens in Abschnitt 1.5.1 zeigt, dass und wie das möglich ist.

b) Eine zweite Beobachtung bedarf einer Einordnung in das obige Modell. Verschiedene Synthesetemperaturen bei der Glaskristallisation führen nach BEHRUZI UND HAHN (1967) zu verschiedenen Typen (Abschnitt 1.4.1). Bei ca. 1050 °C Kristallisationstemperatur wurde der geordnetste Typ beobachtet. Die geringere Ordnung unterhalb dieser Temperatur wird auf die geringere Si-/Al-Ordnung zurückgeführt, diejenige oberhalb dieser Temperatur wird nicht diskutiert. TSCERRY UND LAVES (1970) geben an, dass aus dem Schmelzflussverfahren hervorgegangene Kristalle dann scharfe Überstrukturreflexe zeigen, wenn sie oberhalb von 1000 °C

gezüchtet wurden. Bei niedrigeren Temperaturen werden Kristalle mit diffusen c-Reflexen und sehr schwachen a-Reflexen oder gar Typ 1-Kristalle (keine Überstruktur) erzeugt.

Beide Beobachtungen machen deutlich, dass es ein schmales Temperaturfenster gibt, innerhalb dessen relativ zum jeweiligen Verfahren die am besten geordneten Kristalle synthetisiert werden können. Aus dem Glas entstehen dabei scheinbar Typ 2-ähnliche Kristalle, aus der Schmelze die wohl geordneten Typ 3-Kristalle.

Im Rahmen des oben angegebenen Modells ist zu folgern, dass niedrigere und höhere Synthesetemperaturen eine geringere Si-/Al-Ordnung erzeugen. Die geringere Ordnung bei höheren Temperaturen entspricht völlig der These, dass deutlich oberhalb von 1000 °C ein irreversibler Si-/Al-Ordnungs-/Unordnungsübergang stattfindet (vgl. Abschnitte 1.4.6.2 und 1.4.6.5), d.h. die thermische Energie reicht aus, um den energetischen Ordnungsdrang der Kationen zu übertrumpfen. Die geringere Ordnung bei niedrigeren Temperaturen lässt sich dagegen verstehen, wenn man bedenkt, dass es erstens in den Edukten vermutlich keine „Vorläuferordnung“ gibt und zweitens die Mobilität der Ionen zu niedrigeren Temperaturen hin immer stärker eingeschränkt wird. Für die Synthese aus dem Schmelzfluss wird in Abschnitt 1.5.1 außerdem gezeigt, dass die Wachstumsgeschwindigkeit zu niedrigeren Temperaturen hin zunahm – ein Faktor, der ebenfalls das Erreichen größtmöglicher Ordnung behindert.

#### 1.4.6.7 Schlussfolgerungen für Analysen des $\beta$ -Eukryptits

1. Da zwei Variablen ein der Temperatur ähnliches Verhalten zeitigen – die chemische Zusammensetzung und der strukturelle Ordnungsgrad – kann man nicht direkt aus der Beobachtung der a/c-Verhältnisse bei Raumtemperatur auf eines der beiden schließen.
2. Zur Klärung der Ursache sollte daher in jedem Fall eine chemische Analyse der untersuchten Probe erfolgen. Das reduziert sich auf die Bestimmung des Al/Si-Verhältnisses, wenn man annimmt, dass zum Ladungsausgleich das Li/Al-Verhältnis = 1 sein muss und dass Verunreinigungen vernachlässigbar sind. Leider finden sich in den wenigsten Veröffentlichungen chemische Analysen.
3. Die Bestimmung des Ordnungsgrades einer Probe in Standard-Einkristall-Beugungsanalysen mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ist schwieriger als eine chemische Analyse, da sich die Streufaktorkurven von Si<sup>4+</sup> und Al<sup>3+</sup> kaum unterscheiden. Ein Hinweis auf den Grad der Fehlordnung kann sich nur auf die ermittelten (Si,Al)-O-Bindungsabstände stützen, da ungeordnete Proben nach BEHRUZI UND HAHN (1977) Bindungsabstände aufweisen, die annähernd dem Mittel aus Si-O- und Al-O-Abständen geordneter Proben entsprechen. Die Bindungsabstände sollten daher sorgfältig geprüft werden.

## 1.5 Synthese, Proben und chemische Analysen

### 1.5.1 $\beta$ -Eukryptitproben und ihre Herstellung

Die in dieser Untersuchung verwendeten  $\beta$ -Eukryptite sind Teil einer Sammlung von Einkristallen, die aus mehreren, dem Verfahren nach gleichen Kristallsynthesen hervorgingen, die Ende der 1970er und Anfang der 1980er Jahre unter Leitung von BÖHM am Mineralogischen Institut der Universität Münster durchgeführt wurden. Das ist insofern bemerkenswert, da  $\beta$ -Eukryptit nach den obigen Angaben ja nicht die bei Raumtemperatur stabile Phase des  $\text{LiAlSiO}_4$  ist (Abschnitt 1.3). Der metastabile  $\beta$ -Eukryptit trotz also auch den Einflüssen einer langen Lagerung.

Die Kristalle wurden stets nach dem Flussverfahren hergestellt, d.h. sie wurden aus einer Schmelzlösung kristallisiert, deren Schmelzpunkt durch Zugabe eines Flussmittels gegenüber der reinen Phase deutlich abgesenkt wurde. Meistens wurde das von SCHÖNHERR UND SCHEDLER (1977) angegebene Verfahren angewendet, gegebenenfalls in geringfügig modifizierter Form.

Auf Grund der nach wie vor offenen Fragestellung, wie die unterschiedlichen, von KRAUSE UND BÖHM (1982) nebeneinander im gleichen Kristall gefundenen Ordnungszustände entstanden sein können (vgl. 1.4.6.6) und angesichts der Vermutung, dass die Synthese den Schlüssel zur Antwort liefert, soll das Verfahren hier recht detailliert angeführt werden. Eine sehr gelungene Darstellung des Verfahrens und der verschiedenen Einflussgrößen findet sich in NAGEL (1980), die stellvertretend für die Flusssynthesen widergegeben werden soll. Kristalle dieser Synthesen sind Teil der hier verwendeten Proben.

Die Edukte für das anvisierte Syntheseprodukt werden unter dem Begriff Nährsubstanz von dem Flussmittel unterschieden. Neben der zentralen Eigenschaft des Flussmittels, den Schmelzpunkt des Systems eutektisch zu erniedrigen, sollte es a) keine Mischkristalle mit der Nährsubstanz bilden, b) niedrig viskos sein, c) einen niedrigen Dampfdruck besitzen und d) das Tiegelmaterial nicht angreifen. Die Synthese sollte so erfolgen, dass nach dem Verlassen des Liquidus-Bereiches und der folgenden spontanen Kristallkeimbildung bald die Kristallwachstumsrate die Keimbildungsrate überwiegt.

Von entscheidender Bedeutung ist dazu gemäß Abb. 1-11 (links) die gezielte Ausnutzung des sogenannten Oswald-Miers-Bereiches, der sich parallel zur Liquiduskurve erstreckt und den Bereich der möglichen Übersättigung bzw. Unterkühlung des Systems repräsentiert. Durch relativ rasches Abkühlen bis an die Untergrenze des Oswald-Miers-Bereiches entstehen schnell viele Kristallkeime der Nährsubstanz. Dadurch ändert sich die Schmelzzusammensetzung und das System nähert sich automatisch wieder der Liquiduskurve. Bevor diese

erreicht wird, wird ein gezieltes Abkühlungsprogramm mit einer  $T(t)$ -Kurve ausgeführt: Es soll dazu führen, dass sich die Schmelzzusammensetzung abhängig von der Temperatur parallel zur Liquiduskurve entwickelt, bis das Eutektikum erreicht ist. Hier kristallisieren dann sowohl Nährsubstanz als auch Flussmittel gleichzeitig aus.

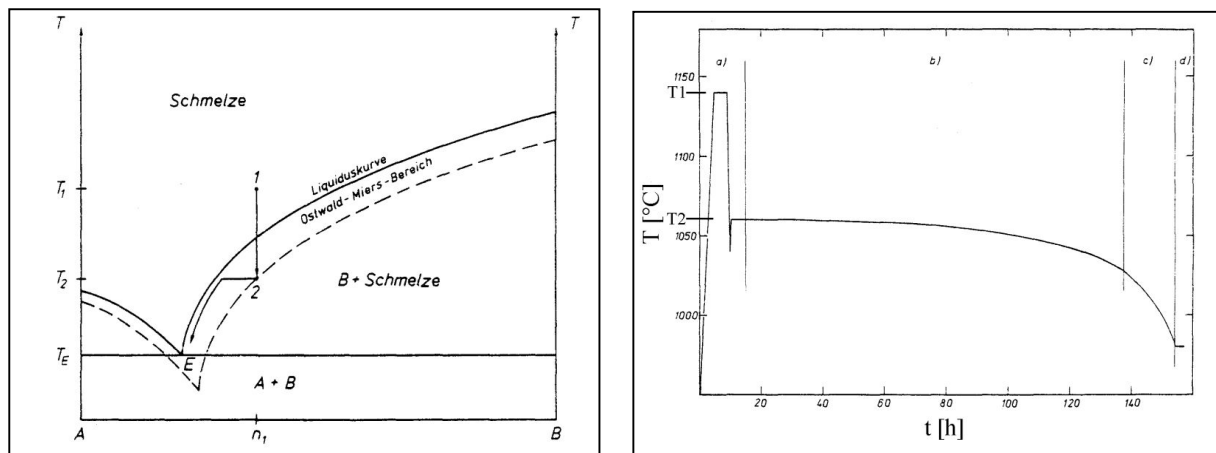


Abb. 1-11: **Links:** Ein typisches eutektisches Phasendiagramm für zwei Phasen A und B, zitiert nach NAGEL, 1980. Eine Schmelze der Zusammensetzung  $n_1$  erfährt durch ein geeignetes  $T(t)$ -Programm die gezeigten Änderungen. Von 1 nach 2 rasche Abkühlung, dann Temperatur gezielt so ändern, dass sie dem gezeigten Liquidusverlauf folgt. **Rechts:** Der entsprechende, von NAGEL für die  $\beta$ -Eukryptit-Synthesen angewendete  $T(t)$ -Verlauf. Die Spitze am Ende von „a“ soll zu hoher Keimbildung führen, der dann folgende Temperaturanstieg zu einer Keimauslese.

Die  $T(t)$ -Kurve hängt von zahlreichen Parametern ab<sup>19</sup>, wofür ELWELL UND SCHEEL (1975) als Referenz angegeben werden. Das resultierende  $T(t)$ -Programm NAGELS findet sich in Abb. 1-11 (rechts). Die Details des Syntheseverlaufes waren wie folgt:

1. Nährsubstanz = (8.48 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  + 11.71 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 13.81 g  $\text{SiO}_2$ ) + Flussmittel = (41.58 g  $\text{LiF}$  + 24.42 g  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )
2. 4 h: Aus Nährsubstanz in Pt-Tiegel bei 750 °C  $\text{CO}_2$  austreiben.
3. Nährsubstanz mit Flussmittel mischen.
4. Bei 750 °C  $\text{H}_2\text{O}$  austreiben.
5. Tiegel dicht schließen (sonst Flussmittel  $\uparrow$ ,  $\text{SiF}_4$   $\uparrow$ ).
6. 2h: 1140 °C  $\rightarrow$  Schnell: 1040 °C (hohe Keimbildungsrate).
7. 1060 °C (Keimauslese)
8. 144 h: Abkühlen mit zunehmendem Gefälle = 138 h ca. 0.3 °C/min + 6 h  $t^3$ -Gesetz bis auf 980 °C.
9. Tiegel auf Deckel stellen: Kristalle am Boden, Restschmelze am Deckel.
10. Langsam auf RT abkühlen.

<sup>19</sup> Z.B. Löslichkeiten  $n_0$  und  $n(T)$  der Nährlösung in der Schmelze zu Beginn und abhängig von  $T$ , Volumen der Schmelze, relative Übersättigung, Gleichgewichts- und tatsächliche Konzentration der Nährsubstanz, Viskosität und Dichte der Schmelze, Dichte der Kristalle und der Schmelzflussrate (durch Konvektion).

Für die Untersuchungen des  $\beta$ -Eukryptits standen aus diesen und ähnlichen Versuchen Einkristalle von üblicherweise 2 bis 5 mm Durchmesser und in Ausnahmen auch mehr zur Verfügung. Viele Kristalle zeigen den typischen hexagonal dipyramidalen Habitus (Abb. 1-12, s. unten).

Das Syntheseverfahren kann nun vor dem Hintergrund der oben aufgeworfenen Frage betrachtet werden, ob während der Synthese unterschiedliche Si-/Al-Ordnungszustände im gleichen Kristall entstehen können. Der T(t)-Verlauf lässt dies prinzipiell möglich erscheinen:

Die Kristallkeime entstanden in Schritt 6. Große Kristalle sind daher über einen großen Abschnitt des T(t)-Verlaufes bis Schritt 9 gewachsen und somit über einen nennenswerten Temperaturbereich von bis zu 80 °C (Schritt 7 bis Schritt 8). Insbesondere folgte die Kristallisation im letzten Zeitabschnitt einem  $t^3$ -Gesetz, also viel schneller als zuvor (Abb. 1-11, rechts). Es ist zu erwarten, dass die zunehmende Geschwindigkeit des Kristallwachstums nicht mehr eine so perfekte Si-Al-Ordnung erlaubte wie zuvor. Bereiche, die im letzten Zeitabschnitt gewachsen sind, wären daher weniger gut geordnet als solche, die im vorherigen, langsameren Temperaturgefälle gewachsen sind. Die Bemerkung von TSCERRY UND LAVES (1970), dass Kristalle, die unter 1000 °C gezüchtet wurden, eine geringere Ordnung aufweisen, wird auf diese Weise untermauert, wenn man davon ausgeht, dass auch dort ein größeres T(t)-Gefälle vorlag.

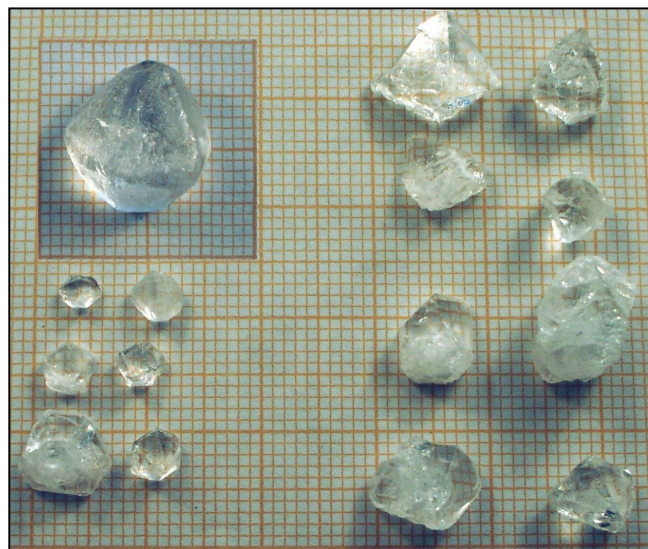


Abb. 1-12: Eine Auswahl von  $\beta$ -Eukryptit-Kristallen aus der Probe, die für die Untersuchungen in dieser Arbeit herangezogen wurde. Einige Kristalle zeigen den typischen hexagonal dipyramidalen Habitus. Der größte Kristall oben links hat ein Gewicht von 1.525 g.

Eine weitere Überlegung drängt sich hier auf: Da sich die Zusammensetzung der Schmelze im Flussverfahren permanent ändert (Abb. 1-11, links), erscheint es durchaus als wahrscheinlich, dass sich auch die chemische Zusammensetzung vom Kern bzw. Keim bis zur zuletzt gewachsenen Randregion verändert. So ist zu Beginn im Beispieldiagramm der Abb. 1-11 (links) ein größeres Angebot der Nährsubstanz B vorhanden als im Eutektikum. Auch berichten einige Autoren über die Entstehung von Prismen-förmigen Kristallen zusätzlich zum  $\beta$ -Eukryptit (Tab. A-2 im Anhang), deren Zusammensetzung nicht angegeben wird,



bzw. dem Auftreten von Spinellen während der Synthese (z.B. SCHÖNHERR UND SCHEDLER, 1977). Beide Tatsachen lassen Veränderungen der Schmelze während des Versuches und somit auch der Produkte wahrscheinlich erscheinen. Es ist daher ratsam, auszuführende chemische Analysen orts aufgelöst mit der Mikrosonde durchzuführen, wie sie im folgenden Abschnitt 1.5.2 für die vorliegenden Proben präsentiert werden.

Bestätigt sich, dass  $\beta$ -Eukryptit-Einkristalle orts aufgelöst in der chemischen Zusammensetzung variieren, wäre dies neben der Variation der Wachstumsgeschwindigkeit gemäß den in Abschnitt 1.4.6 vorgestellten Thesen über die Analogie von Ordnungsgrad, Temperatur und Zusammensetzung ein zweiter Grund dafür, dass der Si-/Al-Ordnungszustand über eine große Einkristallprobe variiert.

Neben dem Flussverfahren wurden in der Literatur auch Festkörpersynthesen aus Li-Karbonat und Si- und Al-Oxiden und die Kristallisation aus passend zusammengesetzten Gläsern zur Herstellung von  $\beta$ -Eukryptiten beschrieben. Ein Überblick über zahlreiche verschiedene Synthesen findet sich im Anhang in Tab. A-2.

## 1.5.2 Chemische Analysen

### 1.5.2.1 Messungen und Ermittlung der statistischen Fehler

Die in dieser Arbeit untersuchten Kristalle wurden aus Synthesen gewonnen, in denen die Ausgangsstoffe  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  in Verhältnissen  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:1:2$  eingesetzt wurden. Dies sollte bei vollständiger Umsetzung zu Kristallen der Zusammensetzung  $\text{LiAlSiO}_4$  führen. Viele Autoren haben sich offenbar ohne weitere Kontrolle darauf verlassen, dass dies tatsächlich so eintritt, da häufig keine chemischen Analysen angeführt werden.

Zwei Gründe lassen es jedoch geboten erscheinen, die chemische Zusammensetzung einer Kontrolle zu unterziehen: Die in Abschnitt 1.4.5 zitierte Beobachtung, dass 1:1:2-Synthesen oft zu etwas  $\text{SiO}_2$ -reicheren Zusammensetzungen der Produkte geführt haben, und die zuvor herausgearbeitete Bedeutung der chemischen Zusammensetzung für den strukturellen Zustand und die physikalischen Eigenschaften der Kristalle. Außerdem ist die im vorherigen Abschnitt angesprochene Frage zu überprüfen, ob die aus dem Schmelzflussverfahren gewonnenen Kristalle in der chemischen Zusammensetzung einen Trend vom Kern zum Rand hin aufweisen.

Daher wurden aus der Gesamtcharge zwei klare Einkristalle mit hexagonal dipyramidalem Habitus herausgegriffen und so bis in den Kernbereich angeschliffen, dass jeweils ein planer Querschnitt annähernd senkrecht zur c-Achse entstand. An einer Elektronenstrahl-Mikrosonde EMS der Firma JEOL, Typ JXA 8900 wurden die Proben unter Verwendung energiedispersiver (EDS) und wellenlängendispersiver (WDS) Röntgenanalyse sowie bildge-

bender Verfahren wie digitaler Mikroskopie, SEI (Sekundärelektronen-Bild, Abb. 1-13) und Topographie-Bild charakterisiert. Das Sekundärelektronenbild in Abb. 1-13 (links) zeigt über den Bilddurchmesser von 0.5 mm keinerlei Variation der Streudichte. Die schmalen, hellen Linien zeichnen Risse in der aufgedampften Kohlenstoffschicht nach: Da die Ableitung der Elektronen durch die Risse behindert ist, kommt es an ihnen zu statischen Aufladungen, die eine höhere lokale Streudichte vortäuschen. Dass es sich ausschließlich um Risse in der Kohlenstoffschicht handelt, wird im Mikroskopbild der Abb. 1-13 (rechts) deutlich.

Nur die WDS-Messungen waren empfindlich genug, um Abweichungen von vollkommener Homogenität zu untersuchen. Genaue chemische Analysen hinsichtlich des Al- und des Si-Gehaltes wurden im Vergleich zu Standardproben durchgeführt (Tab. 1-4). Die Messergebnisse wurden anschließend automatisch der „ZAF-Korrektur“ unterzogen (numerische Korrekturen unter Berücksichtigung der Ordnungszahl des untersuchten Elementes, sowie von Absorptions- und Fluoreszenzeffekten).

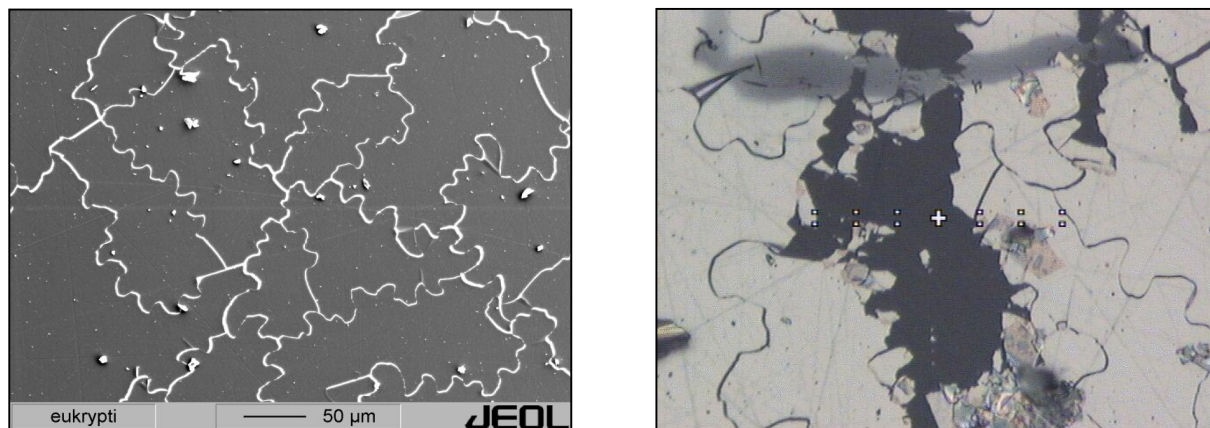


Abb. 1-13: Ausschnitte aus der Oberfläche des großen Kristalls. **Links:** Sekundärelektronenbild. Die unregelmäßigen „Korngrenzen“ sind zufällige Risse in der aufgedampften Kohlenstoffschicht, an denen statische Aufladung erfolgt. **Rechts:** Mikroskopbild eines ähnlichen Kristallbereichs, Bildgröße:  $160\ \mu\text{m} \times 120\ \mu\text{m}$ , Abstand der Markierungen =  $11.7\ \mu\text{m}$ . Die „Korngrenzen“ konnten hier als schwarze Linien beobachtet werden. Die dunklen Bereiche zeigten sich nach Ankratzen der Oberfläche mit einer Nadel und offenbaren den homogenen, senkrecht  $c$  angeschliffenen Kristall bei gekreuzten Polarisatoren. Die „Korngrenzen“ in den hellen Bereichen enden am Übergang zu den dunklen Bereichen. So wird deutlich, dass sie nur in der Kohlenstoffschicht vorhanden sind.

Die ebenfalls automatisch ermittelten Gewichtsprozente der beteiligten Oxide mit hinzugerechnetem  $\text{Li}_2\text{O}$  wurden nicht weiter berücksichtigt, da Lithium aufgrund der zu kleinen Ordnungszahl EMS-Messungen nicht zugänglich ist. Stattdessen wurde für jeden Messpunkt das resultierende Al/Si-Verhältnis bestimmt, aus dem direkt ein Überschuss des einen oder des anderen Elementes abzulesen ist.

Tab. 1-4 listet die wichtigsten Messparameter für die WDS-Messungen auf. Die aus der Zählstatistik unter Berücksichtigung der Untergrundstreuung vom Messprogramm ermittelte relative Standardabweichung lag für beide Elemente jeweils bei 0.26 bis 0.27 %. Um die

Standardabweichungen der Al/Si-Verhältnisse zu ermitteln, wurde das Fehlerfortpflanzungsgesetz F 1-1 verwendet (ZACHMANN, 1987):

$$\sigma_z = \sqrt{f_x^2(x,y) \cdot \sigma_x^2 + f_y^2(x,y) \cdot \sigma_y^2} \quad F\ 1-1$$

Tab. 1-4: Messbedingungen für die Messpunkte in den WDS-line scans an der Mikrosonde JEOL, JAX 8900

Element	Standard	Analysatorkristall	t <sub>peak</sub> [s]	t <sub>Untergr.</sub> [s]	U [kV]	I [μA]	Ø <sub>Strahl</sub> [μm]	σ <sub>rel</sub> [%] <sup>20</sup>
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TAP	30	15	15	120	5	0.26..0.27
Si	CaSiO <sub>3</sub>	TAP	30	30	15	120	5	0.26..0.27

Für  $z = f(x,y) = [Al]/[Si]$ , also das Verhältnis der gemessenen Al- und Si-Konzentrationen in Atom%, lässt sich der Fehler  $\sigma_z$  daher unter Verwendung der partiellen Ableitungen von  $f(x,y)$  nach  $x$  und  $y$  und der absoluten Fehler  $\sigma_x$  und  $\sigma_y$ <sup>21</sup> ermitteln. Die partiellen Ableitungen für  $f(x,y) = f([Al],[Si]) = [Al]/[Si]$  lauten  $f_x = 1/[Si]$  bzw.  $f_y = -[Al]/[Si]^2$ . Daraus erhält man durch Einsetzen in F 1-1 das entsprechende Fehlerfortpflanzungsgesetz F 1-2, das zur Ermittlung der Fehler verwendet wurde. Die resultierenden  $\sigma_z$  lagen für beide Kristalle bei ca. 0.003<sub>3</sub>.

$$\sigma_z = \sqrt{\frac{1}{[Si]^2} \cdot \sigma_{Al}^2 + \left(-\frac{[Al]}{[Si]^2}\right)^2 \cdot \sigma_{Si}^2} \quad F\ 1-2$$

Die Messungen sollten die Variation des Al/Si-Verhältnisses über den Querschnitt der Probe erhellen. Daher wurden auf jeder Probe Messpunkte entlang einer Geraden erfasst (*line scans*), die vom Rand durch das aus der Morphologie ermittelte Wachstumszentrum verlief. Da beide Kristalle im angeschliffenen Querschnitt nicht alle sechs Kanten des hexagonalen Basisschnittes zeigten, lag das Zentrum im Falle des größeren Kristalls deutlich außerhalb des Flächenschwerpunktes, im Falle des kleineren Kristalls am Bruchrand oder möglicherweise sogar jenseits davon. Beide *Scans* verliefen annähernd parallel zur Koordinate  $y$  des Mess-Koordinatensystems; daher wurde diese Koordinate zur Auftragung der Messergebnisse in Abb. 1-14 und Abb. 1-15 gewählt.

<sup>20</sup> Die Standardabweichung wird vom Messprogramm aus der Zählstatistik unter Berücksichtigung des Untergrundes ermittelt. Hier angegeben sind die Standardabweichungen der Messpunkte, nicht die der Standards. Letztere lagen bei 0.09 % für Al im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Standard und bei 0.14 % für Si im Wollastonit (CaSiO<sub>3</sub>)-Standard.

<sup>21</sup> Die absoluten Standardabweichungen  $\sigma$  wurden aus den relativen  $\sigma_r$  wie folgt ermittelt:  $\sigma = \sigma_r \cdot [\text{Element}]$ .

### 1.5.2.2 Großer Kristall

Wie Abb. 1-14 zu entnehmen ist, sind die ermittelten Fehler in der gleichen Größenordnung wie die zu beobachtende Streuung benachbarter Messpunkte. Nahe  $y \approx 4$  mm ist deutlich ein absolutes Minimum zu erkennen. Der größte Wert und das Minimum liegen um  $\Delta(\text{Al}/\text{Si}) \approx 0.02$  auseinander, also etwas mehr als  $6 \sigma$ . Der zu beobachtende chemische Trend, der nach Abschnitt 1.5.1 für die Schmelzflusssynthesen durchaus zu erwarten war, ist also auch numerisch gesehen signifikant.

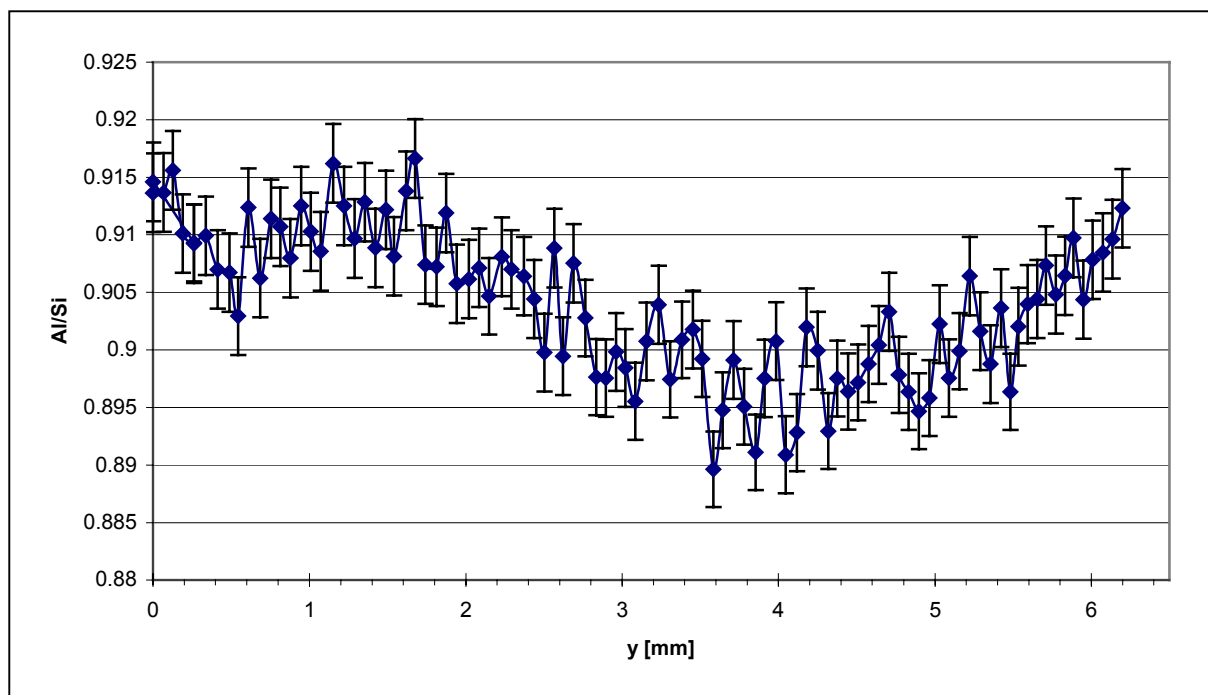


Abb. 1-14: Al/Si-Verhältnisse des großen Kristalls entlang einer Geraden von Kristallrand zu Kristallrand durch das vermutete Kristallisationszentrum. Das Minimum bei ca. 4 mm der und allgemeine Trend sind deutlich erkennbar. Mit den aus der Fehlerfortpflanzung ermittelten Standardabweichungen von ca. 0.003 ist dies durchaus signifikant.

Unter Vernachlässigung des Trends ermittelt man das mittlere Al/Si-Verhältnis der Messpunkte und dessen Standardabweichung zu:  $\text{Al}/\text{Si} = 0.904(6)$ . Damit ergibt sich bei einem Li:Al-Verhältnis von 1:1 die Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.950}\text{Al}_{0.950}\text{Si}_{1.050}\text{O}_4$ , bzw. die oxidische Formel  $\text{LA}_{2.2}/\text{S}$ . Der Fehler ist doppelt so groß wie der aus der Fehlerfortpflanzung ermittelte Wert für die einzelnen Messpunkte.

### 1.5.2.3 Kleiner Kristall

Analog wurde entlang einer Querschnittsgeraden auf dem kleinen Kristall gemessen. Da das Wachstumszentrum entweder ganz am Rand oder sogar jenseits davon lag, zeigt die Messkurve in Abb. 1-15 kein Minimum, sondern einen monotonen Trend. Wie im Falle des großen Kristalls ist der Trend deutlich zu erkennen. Der Unterschied zwischen Anfang und Ende des Scans liegt um  $\Delta(\text{Al}/\text{Si}) \approx 0.02$  auseinander und somit ebenfalls in der Größenordnung von  $6 \sigma$ .

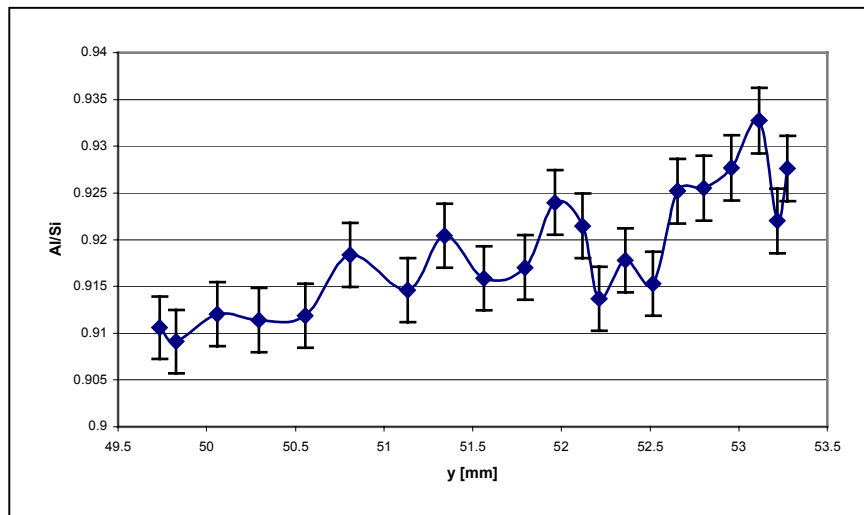


Abb. 1-15: Al/Si-Verhältnisse des kleinen Kristalls entlang einer Geraden von Kristallrand zu Kristallrand durch das vermutete Kristallisationszentrum. Hier ist ebenfalls ein Trend erkennbar, aber auf Grund der großen Standardabweichungen nicht signifikant.

Das mittlere Al/Si-Verhältnis dieses Kristalls wurde zu 0.919(7) bestimmt. Daraus ergibt sich die Formel  $\text{Li}_{0.958}\text{Al}_{0.958}\text{Si}_{1.042}\text{O}_4$ , bzw. die oxidische Formel LA2.18S. Der Fehler ist ebenfalls doppelt so hoch wie derjenige der einzelnen Messpunkte.

#### 1.5.2.4 Interpretation der Ergebnisse

Beide Kristalle zeigen eine deutliche Abweichung von der erwarteten Zusammensetzung  $\text{LiAlSiO}_4$  bzw. LA2S zu höheren  $\text{SiO}_2$ -Gehalten. Bei Kristallen dieser Zusammensetzung sind nach Abschnitt 1.4.6 bereits Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften zu erwarten. Die Gitterkonstanten sollten gegenüber wohlgeordnetem Typ 3 ein erhöhtes a/c-Verhältnis aufweisen, das Beugungsdiagramm bei Raumtemperatur kann bereits veränderte a-Reflexe zeigen (diffus oder bereits mit Satelliten behaftet?) und die Phasenübergangstemperaturen sollten gegenüber Typ 3 vermindert sein.

Für die physikalischen Messungen standen keine weiteren Bruchstücke der chemisch analysierten Kristalle zur Verfügung. Daher ist ein direkter Abgleich dieser Daten mit dem Modell nicht möglich. Umgekehrt konnten für die Kristalle, die für die Strukturanalysen vermessen wurden, keine EMS-Messungen durchgeführt werden.

Unabhängig davon geben die Messungen jedoch wertvolle Hinweise: Zum einen haben die untersuchten Proben einen höheren  $\text{SiO}_2$ -Gehalt, als die Edukteinwaagen erwarten ließen. Zum zweiten unterscheiden sich die mittleren Zusammensetzungen der beiden Proben. Die Gesamtprobe ist also nicht homogen. Unbekannt ist die Streuung der Zusammensetzungen in der Gesamtprobe, da die geringe Zahl von zwei Proben keine fundierte Aussage darüber ermöglicht. Zum dritten sind Trends in der chemischen Zusammensetzung einzelner Kristalle zu erkennen und auch numerisch zu belegen. Die Einkristalle sind also auch in sich nicht ganz homogen.

Die für die Strukturanalysen herangezogenen Einkristalle können daher ebenfalls eine  $\text{SiO}_2$ -reichere Zusammensetzung haben, als für ideale Typ 3-Kristalle zu erwarten ist. Bei

physikalischen Messungen ist demnach zum einen auf ein von Typ 3 abweichendes Verhalten zu achten und zum anderen eventuell sogar ein nicht identisches Verhalten von verschiedenen Bereichen desselben Kristalls denkbar.

### 1.5.3 Optische Untersuchungen

In Kristallen mit der Symmetrie eines der sogenannten wirteligen Kristallsysteme (tetragonal, trigonal, hexagonal) wird optische Einachsigkeit beobachtet (z.B. PICHLER UND SCHMITT-RIEGRAF, 1987). In senkrecht zur  $c$ -Achse geschnittenen Kristallen dieser Symmetrie beobachtet man unabhängig vom Drehwinkel des Mikroskoptisches mit gekreuzten Polarisatoren Auslöschung: Der Brechungsindex dieses Schnittes ist optisch isotrop oder anders ausgedrückt, die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Lichtwellen mit unterschiedlich ausgerichteter Polarisierung ist gleich groß. Im konoskopischen Strahlengang, d.h. unter Verwendung eines kegelförmigen Strahlenbündels, zeigt ein solcher Kristallschnitt ein typisches Achsenkreuz (z.B. Abb. 1-17, unten, Mitte), dass sich beim Drehen des Mikroskoptisches nicht öffnet. Gegebenenfalls ändert es seine Schwerpunktlage, wenn der Kristallschnitt nicht perfekt senkrecht  $c$  erfolgte.

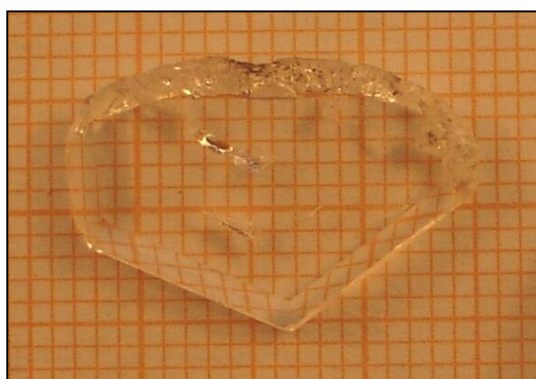


Abb. 1-16: Die unter dem Mikroskop untersuchte, planparallel senkrecht  $c$  geschliffene  $\beta$ -Eukryptit-Einkristallplatte auf mm-Papier. Drei der sechs hexagonalen Kanten und Reste der an ihnen beginnenden Pyramidenflächen sind deutlich zu erkennen. Zeichnet man ausgehend von den Ecken winkelhalbierende Striche in Richtung Kristallzentrum ein, wird deutlich, dass das Zentrum oben im Bild außerhalb des Kristallbruchstücks lokalisiert ist.

Für  $\beta$ -Eukryptit ist dank seiner hexagonalen Symmetrie das optische Verhalten eines wirteligen Kristalls zu erwarten. TSCERRY (1971) beobachtete jedoch im konoskopischen Strahlengang in einer 6.58 mm dicken, senkrecht  $c$  geschnittenen Einkristallplatte eine deutliche Zweiachsigkeit. Zweiachsige Kristalle besitzen im Gegensatz zu den wirteligen Kristallen zwei optische Achsen, ihre richtungsabhängigen Brechungsindizes werden im Bild der sogenannten Indikatrix durch ein dreiachsiges Ellipsoid beschrieben. Nur Schnitte senkrecht zu einer der optischen Achsen zeigen komplette Auslöschung unabhängig vom Drehwinkel des Mikroskoptisches. Der  $2V$  genannte Winkel zwischen den optischen Achsen äußert sich beim Drehen des Mikroskoptisches im konoskopischen Strahlengang durch Aufspaltung des Achsenkreuzes in zwei Hyperbeln, die Isogyren genannt werden (Abb. 1-17, unten, rechts und



links). TSCHERRY beobachtete einen 2V-Winkel von  $4^\circ$ . In dünneren Platten hat er dagegen nur noch sehr schwache oder gar keine Zweiachsigkeit beobachtet.

Auch BÖHM (1998) beobachtete Zweiachsigkeit in einer 2.1 bis 2.2 mm dicken, senkrecht  $c$  geschnittenen Einkristallplatte, die im Rahmen dieser Arbeit erneut untersucht wurde. Die Platte (Abb. 1-16) zeigt unter gekreuzten Polarisatoren mit weißem Licht nur dann Auslöschung, wenn der Analysator um ca.  $24^\circ$  gegenüber der  $90^\circ$ -Stellung herausgedreht wird. Das entspricht einem spezifischen Drehvermögen von ca.  $11^\circ/\text{mm}$ , das gut in den Rahmen der z.B. von TSCHERRY (1971) wellenlängenabhängig gemessenen Werte passt ( $8.8(1)$  bei 650 nm bis  $18.9(2)$  bei 450 nm). Selbst bei maximaler Auslöschung ist der Kristall nicht schwarz, sondern zeigt je nach Drehwinkel des Analysators verschiedene Farben – ein Phänomen, das auf die Dispersion des Drehvermögens zurückgeht, die aus den genannten Werten von TSCHERRY zu entnehmen ist. Bei maximaler Auslöschung ist das in Abb. 1-17 (oben) gezeigte Blau zu beobachten.

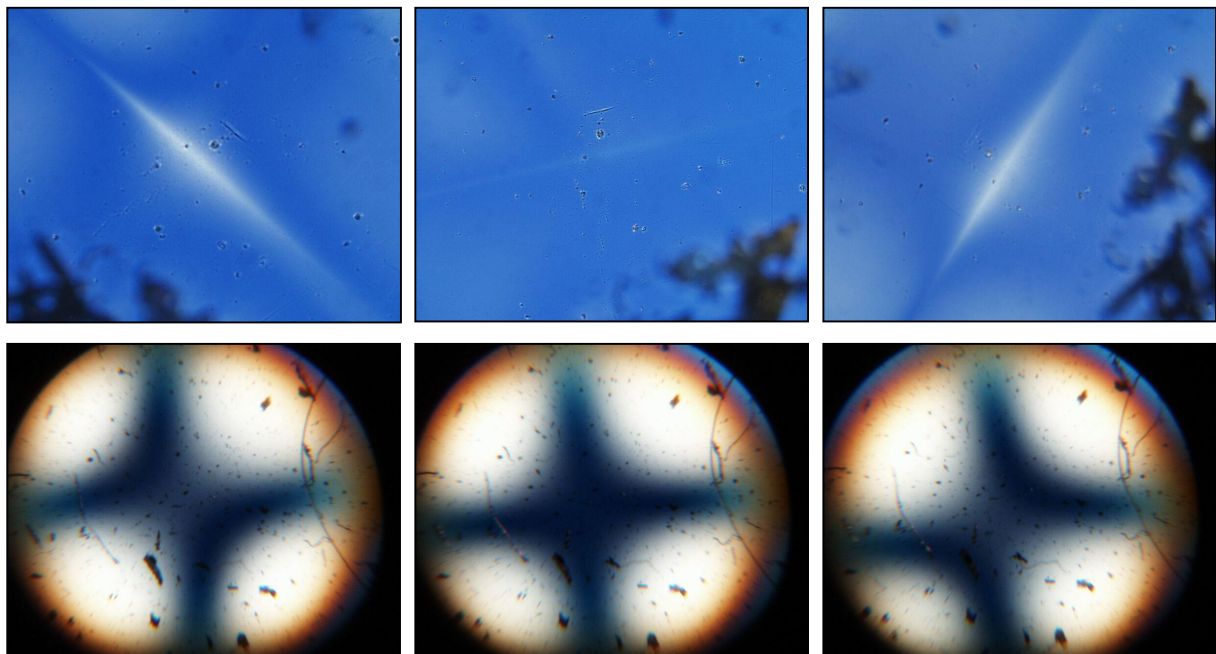


Abb. 1-17: Der hellste Ausschnitt der mittleren hellen Linie, die vom Zentrum zur mittleren der drei sichtbaren Pyramidenkanten läuft. Auch die übrige Fläche (blau) löscht nicht einheitlich aus. **Obere Reihe von links nach rechts:** Der gleiche Ausschnitt jeweils um  $45^\circ$  gedreht, beginnend in einer der vier Stellungen maximaler Doppelbrechung. Längere Bildkante ca. 2 mm. **Untere Reihe:** In gleicher Reihenfolge das jeweils dazugehörige Achsenbild. Die Variation des 2V-Winkels ist deutlich zu sehen.

Im Gegensatz zu den Beobachtungen von STEINMANN (1980) sind in dieser Platte keine Domänen mit entgegengesetztem Drehsinn zu sehen. D.h. der vorliegende Kristall entspricht nur einem der beiden möglichen Enantiomorphen. Stattdessen sind vom Wachstumszentrum des Kristalls ausgehend bis zu den drei ausgebildeten Kanten der hexagonalen Bipyramide helle, strichartig doppelbrechende Zonen zu sehen (Abb. 1-17 und Abb. 1-18). In den durch die drei hellen Striche begrenzten dreieckigen Bereichen wechselt die Auslöschung felderar-

tig, wie in Abb. 1-17 jeweils außerhalb des hellen Striches im blauen Bereich schwach zu erkennen ist.

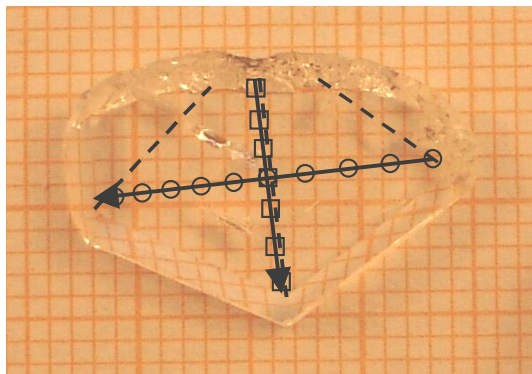


Abb. 1-18: Ungefähre Lage der im Text beschriebenen drei hellen Säume (gestrichelt) und der beiden Geraden, entlang denen die 2V-Winkel in Tab. 1-5 bestimmt wurden (Pfeile). Messpunkte: □ = Gerade 1, ○ = Gerade 2

Die obere Reihe der Bilder in Abb. 1-17 zeigt jeweils denselben Ausschnitt eines der drei hellen Streifen in drei verschiedenen Stellungen des Drehtellers, die um 45 ° auseinander lagen. In der unteren Reihe finden sich die in jeweils gleicher Stellung im konoskopischen Licht aufgenommenen Achsenbilder. In den beiden Stellungen maximaler Doppelbrechung (links und rechts) zeigt sich deutlich die diagonale Aufspaltung des Achsenkreuzes in zwei getrennte Isogyrenhyperbeln. Aus dem diagonalen Abstand 2a der Isogyren, dem Durchmesser des Gesichtsfeldes 2r, der Apertur U des Objektivs und dem mittleren Brechungsindex n lässt sich der Achsenwinkel 2V wie folgt bestimmen (PICHLER UND SCHMITT-RIEGRAF, 1987):

$$2V = 2 \cdot \arcsin\left(\frac{2a \cdot U}{2r \cdot n}\right) \quad F 1-3$$

Für die Bestimmung des 2V-Winkels wurde ein Olympus BX 40-Mikroskop verwendet, ausgestattet mit dem Okular „WH 10x/ 22“ mit Okularskala und dem Objektiv „Ach, 10x/ 0.25 P, ∞/ -“ verwendet. Mit U = 0.25 und n = 1.52, sowie den gemessenen Werten 2a = 16 Teilstriche und 2r = 71 Teilstriche resultiert ein 2V-Winkel von 4.2<sub>5</sub> °.

Weitere 2V-Werte wurden auf den in Abb. 1-18 gezeigten Pfaden in den markierten Abständen bestimmt und in Tab. 1-5 (unten) zusammengefasst. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, sind die 2V-Winkel entlang des mittleren doppelbrechenden Striches („Gerade 1“) im Durchschnitt größer als auf der senkrecht dazu verlaufenden „Gerade 2“. Außerdem variieren sie auf beiden Geraden beträchtlich. Auffällig ist an der zweiten Geraden, dass auch die Messpunkte 4 und 6, die bereits mitten in den dreieckigen Feldern angesiedelt sind, recht hohe Werte erreichen. An diesen Stellen ist auch eine höhere Doppelbrechung zu sehen als an den Stellen, an denen niedrigere 2V-Werte bestimmt wurden. Die größten Werte entsprechen mit ca. 4 ° dem oben zitierten Wert von TSCERRY (1971).



Tab. 1-5: 2V-Winkel entlang der in Abb. 1-18 eingezeichneten Geraden. Statistische Fehler sind nicht angegeben, da keine Wiederholungsmessungen durchgeführt wurden. Die Werte für 2a und 2r (vgl. F 1-3, oben) wurden in der Einheit „Anzahl Teilstriche“ bestimmt und waren etwa auf  $\pm 1$  Teilstrich bestimmbar. Das entspricht einem konstanten Fehler von  $0.3^\circ 2V$ .

<b>Gerade 1</b>	<b>Punkt</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>			
<b>Symbol: □</b>	<b>2V [°]</b>	1.9	2.4	4.5	1.6	4.2 <sub>5</sub>	3.4 <sub>5</sub>	4.0			
<b>Gerade 2</b>	<b>Punkt</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>Symbol: ○</b>	<b>2V [°]</b>	3.7	0.5	1.3	3.2	3.4 <sub>5</sub>	3.2	1.3	0.8	0.5	2.4

Eine zweite senkrecht **c** planparallel geschliffener Eukryptitplatte mit einem Durchmesser von 9.95(5) mm wurde ebenfalls auf Zweiachsigkeit untersucht. Bei diesem Exemplar war der Drehwinkel infolge optischer Aktivität deutlich über  $80^\circ$ . Entsprechend stark wirkte sich die Dispersion des Drehvermögens aus, so dass keine Stellung zu finden war, in der mit weißem Licht eine gute Auslöschung zu beobachten war. In der Stellung maximaler Auslöschung wurde im konoskopischen Strahlengang das Achsenbild untersucht. Die hier zu beobachtenden Effekte waren nicht quantifizierbar, da die hohe Dispersion des Drehvermögens dazu führte, dass die Isogyren sich kaum abzeichneten. Nur schwache Schatten waren wahrnehmbar. Deren Änderung beim Drehen des Mikroskoptisches zeigte allerdings eine deutliche Zweiachsigkeit an *allen* untersuchten Punkten des Kristalls.

Die Beobachtung von 2V-Winkeln bei wirteligen Kristallen legt den Verdacht nahe, dass die Symmetrie des Kristalls erniedrigt ist, also in Wahrheit eines der nicht wirteligen Kristallsysteme (orthorhombisch, monoklin oder triklin) vorliegt. In natürlichen Quarzproben (trigonal) werden ebenfalls 2V-Winkel von  $0 - 10^\circ$  beobachtet, die dort auf Druckbeanspruchung zurückgeführt werden (PICHLER UND SCHMITT-RIEGRAF, 1987).

Es ist denkbar, dass rechts- und linksdrehende Bereiche in den hellen Strichen aneinander stoßen und dort durch Gitterverzerrungen zur Doppelbrechung führen, bzw. sich in den unterschiedlich auslöschenden Feldern überlagern. Auf Grund der Tatsache, dass der gesamte Kristall die gleiche optische Drehrichtung aufweist, scheidet diese Möglichkeit jedoch aus. Die verschieden auslöschenden Felder ließen sich eventuell analog zum Quarz durch innere Spannungen erklären, wenn man bedenkt, dass die Kristalle von gut  $1000^\circ\text{C}$  schnell auf Raumtemperatur abgekühlt wurden und ein beträchtlich anisotropes Ausdehnungsverhalten besitzen (vg. Abschnitt 1.4.4.4). Die hexagonal angeordneten hellen Striche, die vom Zentrum aus auf je eine der Bipyramidenkanten zulaufen, wären dadurch angesichts ihrer Symmetrie wohl kaum zu erklären.

Unklar ist, ob die gezeigten Phänomene auch in dünneren Schnitten oder in einem klassischen Dünnschliff ( $\sim 35\ \mu\text{m}$  Dicke) zu beobachten sind. Wenn das wie bei TSCERRY nicht der Fall ist, liegt ein Verzerrungseffekt auf größerer Skala vor (z.B. durch aneinander-

grenzende, in sich hochsymmetrische Subdomänen) und keine globale Symmetrierniedrigung des ferngeordneten Kristallgitters: Bei einer Symmetrierniedrigung wäre der 2V-Winkel als Teil der optischen Indikatrix eine Materialeigenschaft und sollte somit unabhängig von der Kristalldicke sein<sup>22</sup>. In zu Kugeln geschliffenen Bruchstücken von  $\beta$ -Eukryptit-Einkristallen, die für die röntgenographische Charakterisierung mit Hilfe des Achsenbildes orientiert aufgeklebt wurden und Durchmesser von 0.2 bis 0.8 mm hatten, wurde in keinem Falle ein zweiachsiges Verhalten beobachtet. Eingehendere Untersuchungen an planparallelen Schlifflinien verschiedener Dicke zur weiteren Beantwortung dieser Fragen sind im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht möglich.

### 1.5.4 Röntgenographische Charakterisierung der Einkristallproben bei Raumtemperatur

#### 1.5.4.1 Nachweis verschiedener struktureller Zustände aus Filmaufnahmen

Zahlreiche Einkristalle wurden vor der weiteren Verwendung röntgenographisch vorcharakterisiert. Die hierzu angefertigten Buerger-Präzessionsaufnahmen bilden Schichten des reziproken Gitters unverzerrt ab und sind daher der Interpretation besonders leicht zugänglich. Unveränderte Einkristalle mit Durchmessern von bis zu 8 mm, kleinere Bruchstücke und zu Kugeln geschliffene Kristallstücke wurden untersucht, und zwar je nach Größe mit streifenförmigem Röntgenstrahl bzw. komplett im Röntgenstrahl „badend“. Da bei den großen Einkristallen in der Regel die typische, hexagonal dipyramidale Morphologie zumindest zum Teil ausgebildet war, konnten sie bereits in guter Vororientierung für die Aufnahmen aufgeklebt werden.

Für die Diffraktometermessungen wurden stets Kugeln verwendet, die aus Kristallbruchstücken hergestellt wurden: In einer mit Druckluft betriebenen Schleifmaschine der Fa. Enraf-Nonius wurden sie durch Abrollen auf einer mit Schleifpapier ausgekleideten Kreisbahn rund geschliffen. Für die Vorcharakterisierung konnten sie im konoskopischen Strahlengang unter dem Mikroskop anhand des Achsenkreuzes parallel  $c$  orientiert werden. Der Kristallträger – meistens eine dünne, vorn konisch zulaufende Glaskapillare – wurde dann senkrecht  $c$  oder nach Drehen des Kristalls um  $90^\circ$  parallel  $c$  angeklebt. Als Klebstoff wurde Kanadabalsam für Raumtemperaturmessungen bzw. Hochtemperaturzement für temperaturab-

---

<sup>22</sup> MÜLLER UND RAITH (1987) beispielsweise geben zwar nicht ausdrücklich an, dass der 2V-Winkel unabhängig von der Präparatdicke ist. Aber sie empfehlen Streupräparate herzustellen, wenn in einem Dünnschliff keine Kristalle in geeigneter Orientierung zur Bestimmung des 2V-Winkels vorliegen. Da für diese trotz unbekannter Dicke keine besonderen Korrekturen erforderlich sind, wird stillschweigend die Unabhängigkeit des 2V-Winkels von der Präparatdicke bestätigt.

hängige Messungen verwendet. Eine der Kugeln wurde in einer konisch zulaufenden Glaskapillare durch eine nachgeschobene zweite, schmalere Kapillare fixiert.

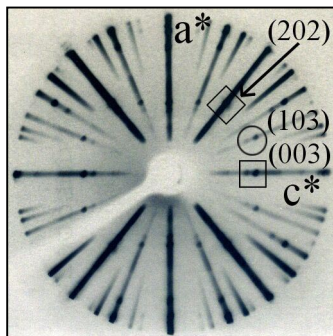


Abb. 1-19: Die Orientierungsaufnahme mit  $a^*$  und  $c^*$  zeigt Vertreter aller Reflexklassen, wie z.B. den a-Reflex  $(1\ 0\ 3)$ .

Klebte man den zu untersuchenden Kristall mit der  $c$ -Achse senkrecht zum Primärstrahl und parallel zum K-Kreis auf, so genügten meistens wenige Orientierungsaufnahmen zur vollständigen Charakterisierung: Wie Abb. 1-19 zeigt, sind auf solchen Aufnahmen mit dem weißem Röntgenlicht einer Mo-Röhre Vertreter aller drei Reflexklassen ( $a$ -,  $c$ - und Hauptreflexe) zu sehen. Insbesondere kann demzufolge die Qualität der  $a$ -Reflexe recht schnell bestimmt werden, die nach Abschnitt 1.4.6 Auskunft über den Ordnungsgrad und somit die physikalischen Eigenschaften geben.

In Abb. 1-20 sind Präzessionsschichtaufnahmen zweier typischer Vertreter in zwei Reihen gegenübergestellt. Beide Sätze von Aufnahmen wurden jeweils an einem zu einer

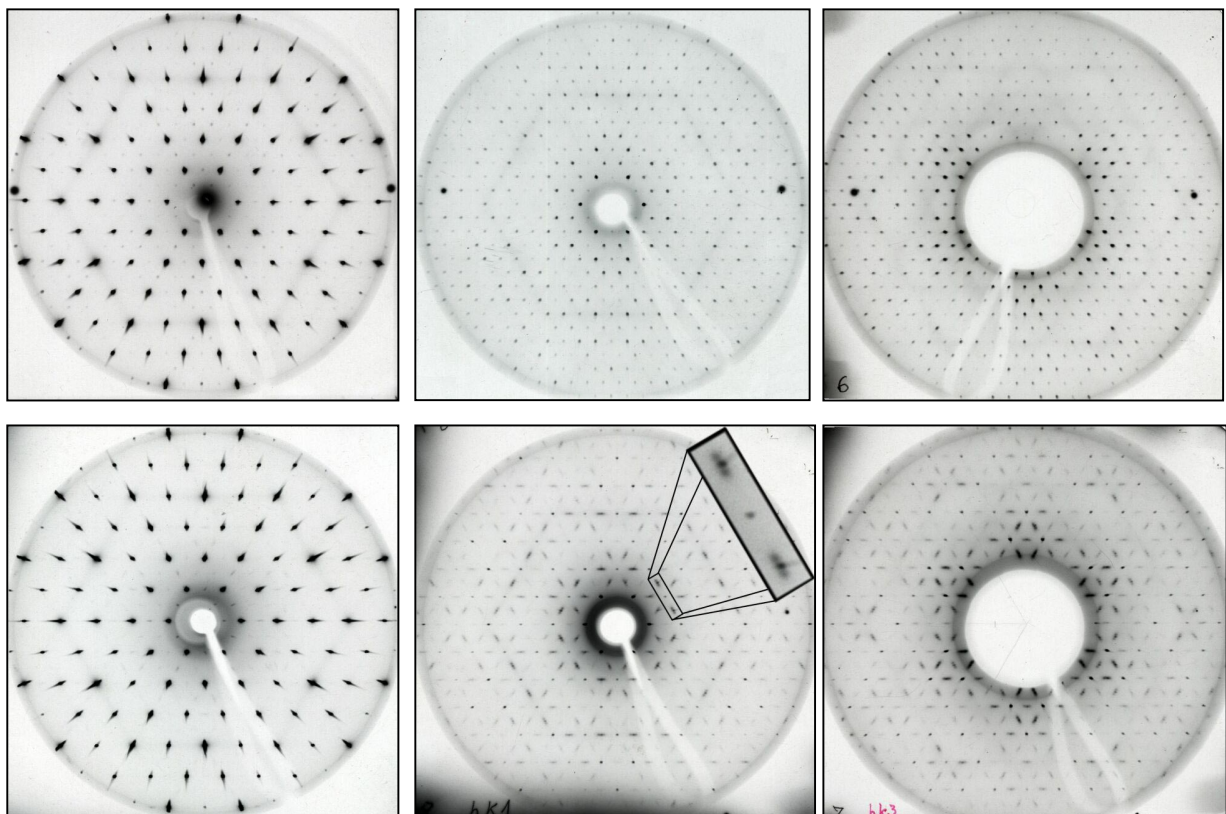


Abb. 1-20: **Von links nach rechts:** Raumtemperatur-Schichtaufnahmen HK0, HK1 und HK3 von typischen  $\beta$ -Eukryptit-Kristallen der untersuchten Gesamtprobe. Beide Kristalle zeigen in vergleichbarem Maße diffuse Streuung. Alle Aufnahmen 6 bis 8 Tage belichtet. **Obere Reihe:** Gut geordneter Typ 3-Kristall. Im Zentrum der HK0-Schicht sind vorgetäuschte  $a$ -Reflexe zu sehen, die auf den  $\lambda/2$ -Effekt zurückgehen, im Randbereich echte  $a$ -Reflexe. Die Schichten HK1 und HK3 führen ausschließlich normal ausgebildete  $a$ - und  $c$ -Reflexe. **Untere Reihe:** Kristall mit einem Ordnungsgrad zwischen Typ 3 und Typ 2. Die Vergrößerung in der HK1-Schicht zeigt einen normal ausgebildeten  $c$ -Reflex zwischen zwei  $a$ -Reflexen mit paarweisen Satelliten. In der HK0-Schicht sind wieder vorgetäuschte, auf den  $\lambda/2$ -Effekt zurückgehende Reflexe an  $a$ -Positionen zu sehen. Die echten  $a$ -Reflexe in den Randbereichen fehlen dagegen, weil sie zu schwach sind. In den Schichten HK1 und HK3 fällt auf, dass die Satelliten dort besonders stark sind, wo beim geordneten Vertreter (obere Reihe) diffuse Streuung zu beobachten ist.

Kugel geschliffenen Exemplar bei Raumtemperatur hergestellt. Die obere Reihe stammt von einem recht gut geordneten Kristall, die untere von einem schlechter geordneten. Letzterer ist dadurch charakterisiert, dass paarweise um die a-Reflexe herum Satellitenreflexe auftreten. Ein weiter gehendes Extrem dieser Ausbildung stellen die Aufnahmen von einem vorgefundenen Individuum dar, bei dem die a-Reflexe bereits vollständig durch Satelliten verdrängt waren (nicht abgebildet).

Die weit überwiegende Zahl der Kristalle zeigte auf den Präzessionsaufnahmen gut ausgebildete a-Reflexe wie hier in der oberen Reihe von Schichtaufnahmen in Abb. 1-20 zu sehen. In der Schicht  $hk0$  (links) sind zahlreiche schwache a-Reflexe zu beobachten, obwohl sie der in Abschnitt 1.4.2.1 nach TSCHERRY ET AL. (1972b) zitierten Pseudoauslöschungsregel für die a-Reflexe widersprechen. Tatsächlich sind nur die ganz außen an den a-Positionen befindlichen Reflexe echte a-Reflexe. Die innen an a-Positionen befindlichen Reflexe gehen dagegen auf den  $\lambda/2$ -Effekt zurück und sind somit Artefakte. Das konnte durch eine zweite Messung mit niedrigerer Anregungsspannung gezeigt werden. Außerdem geht das aus einem Vergleich mit der  $hk0$ -Schicht des weniger gut geordneten Kristalls in der unteren Reihe in Abb. 1-20 hervor:

Bei diesem Kristall zeigen sich in der HK1- und HK3-Schicht schwächere a-Reflexe, die von Satellitenpaaren umgeben sind. Zur Verdeutlichung sind in der Schicht HK1 (Mitte) zwei a-Reflexe mit Satelliten und ein dazwischen liegender c-Reflex vergrößert hervorgehoben. Im inneren Bereich der HK0-Schicht finden sich wie bei dem geordneten Kristall Reflexe an den a-Positionen, außen jedoch nicht: Die von Satellitenreflexen umgebenen und durch sie geschwächten a-Reflexe sind in dieser Schicht zu schwach, um zur Abbildung zu kommen, die durch den  $\lambda/2$ -Effekt vorgetäuschten Reflexe befinden sich dagegen wieder in gleicher Stärke an den a-Positionen.

Die direkte Gegenüberstellung der verschieden gut geordneten Typen in Abb. 1-20 macht eine interessante Parallele augenfällig: Der geordnete Kristall (obere Reihe) zeigt in allen drei Schichten Zonen diffuser Streuung. Während sich die Diffusitäten der Schicht HK0 im ungeordneteren Kristall unverändert wiederfinden, befinden sich in den Schichten HK1 und HK3 gerade in den Bereichen starke Satellitenreflexe, in denen beim geordneten Kristall diffuse Stäbe zu sehen sind. Auch die Ausrichtung der Satelliten liegt parallel zu den Diffusitäten des geordneten Kristalls.

Berücksichtigt man, dass der ungeordnetere Kristall sich gemäß den Thesen in Abschnitt 1.4.6 in einem strukturellen Zustand befindet, den der geordnetere Kristall bei höherer Temperatur annimmt, so liegt der Verdacht nahe, dass im Nahordnungsbereich des geordnete-

ren Kristalls Überreste der die modulierte Struktur charakterisierenden strukturellen Merkmale erhalten bleiben.

Um zu prüfen, ob die gezeigten Proben ein Verhalten der Gitterkonstanten zeigen, das dem  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell in Abschnitt 1.4.6 entspricht, reichen die Präzessionsaufnahmen leider nicht aus. Aus den Filmabständen der Reflexe können zwar leicht die zugehörigen Gitterkonstanten ermittelt werden, doch erstens ist dies durch einfaches Ausmessen der Filmabstände nur mit einer nicht hinreichenden Genauigkeit von einer Nachkommastelle möglich und zweitens existieren leider nicht für beide Kristalle die erforderlichen  $h0l$ -Aufnahmen, aus denen sowohl die  $a$ - als auch die  $c$ -Gitterkonstante zu entnehmen wären. So lässt ein direktes Übereinanderlegen der beiden HK0-Schichten auf einem Leuchttisch zwar für den ungeordneten Kristall einen etwas geringeren  $a^*$ -Abstand und somit eine geringfügig größere  $a$ -Gitterkonstante erkennen, was dem erwarteten Trend entspricht. Doch mangels Möglichkeit, auch die  $c$ -Gitterkonstante zu bestimmen, wurde nicht versucht, diesen Unterschied durch präzisere Messungen zu quantifizieren.

#### 1.5.4.2 Nachweis verschiedener struktureller Zustände aus Messungen der Gitterkonstanten

Einige zu Kugeln geschliffene Kristalle wurden nach der obigen Vorcharakterisierung für verschiedene Messungen an Einkristalldiffraktometern verwendet. Insbesondere wurde für einige Kristalle das temperaturabhängige Verhalten des Beugungsbildes untersucht, um Fragestellungen im Zusammenhang mit den Phasenumwandlungen zu bearbeiten (Abschnitt 2.4 und 5). An dieser Stelle sollen nur die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerungen bei Raumtemperatur behandelt werden, um die Proben anhand des  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodells in Abschnitt 1.4.6.5 zu charakterisieren.

Drei zu Kugeln geschliffene Kristalle wurden mit einem Kappa-Einkristalldiffraktometer (CAD4) von Enraf-Nonius vermessen. Zwei von ihnen zeigen bei Raumtemperatur scharfe  $a$ -Reflexe und sind somit Typ 3 zuzuordnen. Der eine („K7“) hat einen Durchmesser von ca. 0.7 mm, der andere („Euc37C“) einen von 0.45 mm. Beide Kristalle sind leicht elliptisch und Bruchstücke desselben großen Urkristalls. Der dritte Kristall („Euc6“) ist ebenfalls leicht elliptisch, stammt von einem anderen Urkristall ab und zeigt bereits Satellitenpaare. Er ist somit zwischen Typ 3 und Typ 2 einzuordnen.

Darüber hinaus wurden am E5-Einkristalldiffraktometer des BENSC (Berlin Neutron Scattering Center am HMI, Berlin) große, zu Kugeln geschliffene Einkristalle ( $\varnothing$  bis 6 mm) mit Hilfe der Neutronenbeugung untersucht. Alle dort untersuchten Kristalle zeigen auf Präzessionsaufnahmen scharfe  $a$ -Reflexe und sind daher Typ 3 zuzuordnen.

In Tab. 1-6 sind die vermessenen Kristalle nach ihrem  $a/c$ -Verhältnis sortiert aufgelistet. Wie den Spalten „Beugungsbild“ und „Zuordnung“ zu entnehmen ist, weisen die mit

Typ 3 bezeichneten Kristalle „K7“ und „Euc37C“ a/c-Verhältnisse auf, die nur gerade eben noch in den Bereich der Typ 3-Kristalle in Tab. 1-2 passen. Die angegebenen Standardabweichungen zeigen, dass die Abweichungen von den Literaturwerten und die Abweichungen untereinander durchaus signifikant sind.

Tab. 1-6: Gitterkonstanten und a/c-Verhältnisse verschiedener Einkristallproben (siehe Text). Die Fehler für die a/c-Verhältnisse wurden nach F 1-1 mit  $f(x,y) = a/c$  berechnet. s.a.  $T_0(a/c)$ -Diagramm in Abschnitt 2.4.7.

Name	Beugungsbild	Zuordnung	a [Å]	c [Å]	a/c	T <sub>0</sub> [°C]
<b>K1,</b> <b>Röntgen</b> <sup>23</sup>	a-Reflexe scharf	Typ 3	10.490(2)	11.196(4)	0.9369(4)	-
<b>K1,</b> <b>Neutronen</b> <sup>23</sup>	s.o.	s.o.	10.54 <sub>5</sub> (1)	11.25(1)	0.937(1)	495(10) <sup>24</sup>
<b>K7</b>	a-Reflexe scharf	Typ 3	10.4926(6)	11.1707(17)	0.9393(2)	326(3) <sup>25</sup>
<b>Euc37C</b>	a-Reflexe scharf	Typ 3	10.4941(6)	11.1663(10)	0.9398(1)	269(2) <sup>25</sup>
<b>Euc6</b>	Satelliten	Typ 3 bis 2	10.5304(10)	11.1004(14)	0.9487(1)	< RT

Nach der These in Abschnitt 1.4.6.5, dass alle intermediären Si-/Al-Ordnungszustände vorkommen können und daher auch ein beliebiges intermediäres Verhalten von physikalischen Eigenschaften wie Gitterkonstanten und Umwandlungstemperaturen bedingt wird, führen die für Typ 3-Kristalle extremen a/c-Verhältnisse von K7, Euc37C und Euc6 unmittelbar zu der Annahme, dass auch andere physikalische Eigenschaften vom Typ 3-Verhalten abweichen.

Das wird zum einen gleich hier in Tab. 1-6 bestätigt, da es gerade der Kristall mit dem höchsten a/c-Verhältnis ist, der auch bereits bei Raumtemperatur Satellitenreflexe zeigt. Zum anderen kann hier im Vorgriff auf Abschnitt 2.4 festgestellt werden, dass auch die Übergangstemperaturen der Kristalle K7 und Euc37C gegenüber den Literaturwerten für Typ 3-Kristalle deutlich erniedrigt sind, und zwar je nach Referenz um bis zu 160 K.

Die zwei unabhängigen Messungen der Gitterkonstanten für K1 belegen die in Abschnitt 1.4.4.4 zugrunde gelegte Annahme, dass die gemessenen Gitterkonstanten für systematische Fehler anfälliger sind als das a/c-Verhältnis: Trotz großer Differenzen zwischen

<sup>23</sup> Die Gitterkonstanten differieren stark für zwei verschiedene Geräte, die a/c-Verhältnisse stimmen sehr gut überein:

„K1,Röntgen“ → CAD4-Einkristalldiffraktometer mit Mo-K $\alpha$ -Röhre; „K1,Neutronen“ → E5-Diffraktometer am BENSC.

<sup>24</sup> Temperatur nicht exakt bestimmt. a-Reflexe bei 490 °C noch beobachtbar, bei 500 °C nicht mehr.

<sup>25</sup> Bestimmung in Kap. 2.4.7.

beiden Messungen bezüglich  $a$  und  $c$  ist das  $a/c$ -Verhältnis nahezu identisch<sup>26</sup>. Die Werte für die Übergangstemperaturen wie auch die für die Gitterkonstanten liefern weitere Belegpunkte in der behaupteten Korrelation. Entsprechend ist festzustellen, dass die hier angegebenen Werte dem  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell genügen.

---

<sup>26</sup> Im vorliegenden Falle ist eher den Werten der Messung am Röntgendiffraktometer zu trauen, da Neutronenbeugungsmessungen schon aufgrund der Unsicherheit in der Wellenlänge im Allgemeinen nicht für Präzisionsbestimmungen von Gitterkonstanten herangezogen werden.





---

## 2 Temperaturabhängige Untersuchungen des $\beta$ -Eukryptits

---

In Abschnitt 1.4 wurde geschildert, dass im metastabilen Regime des  $\beta$ -Eukryptits mehrere Phasenübergänge beobachtet werden. Das Auftreten einer modulierten Zwischenphase zwischen  $T_1$  und  $T_2$  findet in der gleichen Temperaturregion statt, in der auch bei  $T_0$  der Übergang von der Hoch- in die Tiefphase liegt. Alle drei Übergänge werden im Gegensatz zum Si-/Al-Ordnungs-/Unordnungsübergang, der sich bei viel höherer Temperatur abspielt, als reversibel beschrieben.

Die im  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell (Abschnitt 1.4.6) formulierten Zusammenhänge können sehr schön die Tatsache erklären, dass an  $\beta$ -Eukryptiten unterschiedlichste Übergangsverhalten und strukturelle Zustände beobachtet wurden. In der Literatur wurden diese Zusammenhänge bisher nicht systematisch erfasst, weshalb bei vielen Untersuchungen einige der wichtigen Kennzeichen der untersuchten Proben gar nicht angegeben wurden. Zusammengefasst sind dies: Die chemische Zusammensetzung (mindestens Al/Si-Verhältnis), Gitterkonstanten, Typ-Angabe anhand der  $\alpha$ -Reflexe und Umwandlungstemperaturen.

Aus diesem Grunde ist die Datenbasis des postulierten  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodells noch nicht sehr breit. In Abschnitt 1.5.4.2 wurden bereits die Gitterkonstanten der untersuchten Kristalle „Euc6“, „Euc37C“ und „K7“ vorgestellt, aus denen nach dem Modell hervorgeht, dass für die beiden letzteren ein intermediäres Verhalten im Hinblick auf die Umwandlungstemperaturen und den strukturellen Zustand zu erwarten ist, für Euc6 dagegen eines, das bereits in die Nähe von Typ 2 rückt.

Die hier zu untersuchenden Fragen beziehen sich daher zum einen auf die Frage, ob sich das intermediäre Verhalten bestätigt. Zum zweiten geht es darum, den reversiblen Charakter des Umwandlungsverhaltens mit Hilfe von Reproduzierbarkeitsmessungen auf den Prüfstand zu stellen, und zum dritten soll der Zusammenhang zwischen dem bei hohen Temperaturen eingestellten Si-/Al-Ordnungsgrad und dem strukturellen Zustand untersucht werden.

## 2.1 Das Verhalten der metrischen Größen abhängig von der Temperatur

Die hexagonalen Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  wurden für die drei Kristalle auf dem Einkristalldiffraktometer CAD4 von Enraf-Nonius in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Der verwendete  $N_2$ -Gasstromofen ist von BÖHM (1995) beschrieben worden. Regelmäßige Kontrollen der Temperatur am Ort des Kristalls mit einem externen PtRh-Pt(S)-Thermoelement vom Typ technoterm 9500 belegen eine Temperaturstabilität von etwa 1 K über lange Zeiträume hinweg. Bei den fraglichen Temperaturen wurden in einer automatischen Zentrieroutine für jeweils dieselben 25 Reflexe die Diffraktometerwinkel ermittelt, bei denen das Beugungsmaximum liegt. Mit der Routine *celdim* des Steuerprogramms wurden daraus in einem *least squares*-Verfahren die hexagonalen Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  inklusive der Standardabweichungen berechnet.

Dank der geringeren Anfälligkeit für systematische Fehler interessiert hier wieder in erster Linie das  $a/c$ -Verhältnis. In Abb. 2-1 sind die  $a/c(T)$ -Diagramme aller drei Proben zu sehen, wobei die Daten jeweils in chronologischer Reihenfolge miteinander verbunden sind. Folgende Merkmale sind zu beobachten:

1. Euc37C (Mitte) zeigt trotz mehrfachen Erhitzens und Abkühlens ein sehr gut reproduzierbares Verhalten, das annähernd linear ist (rote Kurvenanpassung), aber aufgrund der unteren und oberen Temperaturbereiche besser durch das Polynom  $a/c(T) = 0.9391(1) + 1.95(20) \cdot 10^{-5} \cdot T + 2.1(7) \cdot 10^{-8} \cdot T^2 - 1.8(8) \cdot 10^{-11} \cdot T^3$  (grüne Kurve) beschrieben wird.
2. K7 (oben) zeigt beim ersten Aufheizen zwei  $a/c$ -Werte nahe 200 bzw. 250 °C, die nicht zum sonst gut reproduzierbaren, annähernd linearen Verhalten passen. Leider wurden aus zeitlichen Gründen später keine weiteren Punkte im fraglichen Bereich

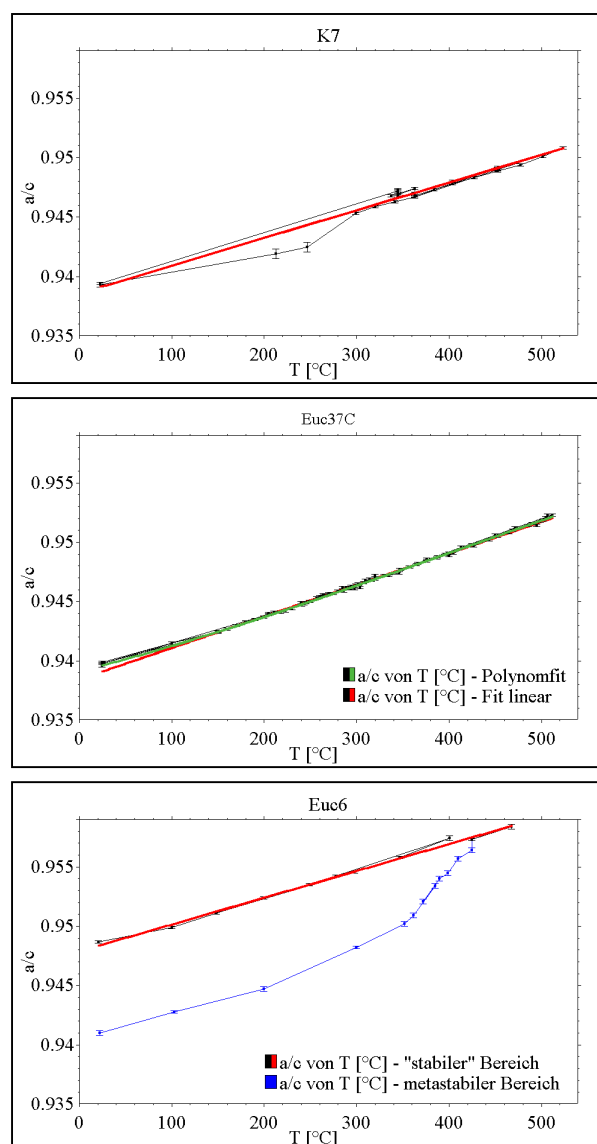


Abb. 2-1:  $a/c(T)$  für K7, Euc37C und Euc6 mit gleichen x- und y-Skalen. Rot eingezeichnet sind optimal angepasste Geraden, grün der Punkt 2 genannte Polynomfit für Euc37C. Fehler nach F 1-1.

gemessen. Der Sprung in den  $a/c$ -Werten nahe  $350\text{ °C}$  wird weiter unten diskutiert.

3. Euc6 (unten) wies beim ersten Aufheizen (blaue Daten) ebenfalls ein nicht reproduzierbares Verhalten auf. Zwischen  $350$  und  $425\text{ °C}$  steigt die  $a/c$ -Kurve steil an, um dann gleichsam auf einem linearen Verhalten einzurasten. Die Linearität wird zwar nicht durch mehrfaches, komplettes Aufheizen und Abkühlen belegt, aber zum einen dadurch, dass die Temperatur beim Abkühlen (schwarze Datenpunkte) nicht monoton gesenkt sondern schrittweise gesenkt und wieder erhöht wurde und zum zweiten dadurch, dass die Steigung denen bei Euc37C und K7 stark ähnelt.
4. Die sehr ähnlichen  $a/c$ -Werte für K7 und Euc37C deuten einen ähnlichen Si/Al-Ordnungsgrad an, die hohen Werte für Euc6 einen geringeren.
5. Die Steigungen in den stabilen Bereichen wurden durch *least squares*-Anpassung der roten Geraden in Abb. 2-1 ermittelt. Sie betragen  $2.33(6) \cdot 10^{-5}$  für K7,  $2.62(2) \cdot 10^{-5}$  für Euc37C und  $2.26(5) \cdot 10^{-5}$  für Euc6.

Etwas überraschend ist die Tatsache, dass die Steigungen der sehr unterschiedlichen Proben K7 und Euc6 sich sehr ähnlich sind, während die von Euc37C signifikant davon abweicht. Durch zwei weitere Betrachtungen wird deutlich, dass dies ein Artefakt ist:

Zum einen ist für K7 bei ca.  $350\text{ °C}$  ein Sprung im  $a/c$ -Wert zu beobachten (Abb. 2-1, oben). Dieser geht darauf zurück, dass der Kristall vor dem Sprung während der Messung durch eine Kollision mit dem Ofen abgefallen war und sich nach dem erneuten Aufkleben eine systematische Verschiebung der Temperaturskala um ca.  $-18\text{ K}$  zeigte, die offensichtlich auf den Stoß gegen den Ofen zurückzuführen ist. Da nicht klar war, ob die vorher oder die danach gemessenen Temperaturen einen systematischen Fehler aufweisen, wurde keine Korrektur der Temperaturen durchgeführt. Verschiebt man allerdings sämtliche Messwerte vor dem Stoß um  $-18\text{ K}$ , so resultiert eine geringer streuende und steilere Gerade, die der von Euc37C ähnlicher ist.

Die zweite Betrachtung ist weniger spekulativ und liefert ein noch klareres Ergebnis: Während die  $a/c(T)$ -Kurven von der Richtigkeit der gemessenen Temperaturen abhängen, ist dies für direkt gegeneinander aufgetragene Gitterkonstanten in  $c(a)$ -Kurven nicht der Fall. Zieht man in Abb. 2-2 die wohldefinierte Kurve von Euc37C wieder als Referenz heran, beobachtet man nun sehr ähnliche Geradensteigungen von  $-2.22(6)$  für K7 und  $-2.17(2)$  für Euc37C und eine deutlich davon abweichende von  $-1.97(5)$  für Euc6.

Betrachtet man bei der Euc37C-Kurve nur den Bereich, der mit der Euc6-Kurve überlappt ( $a \geq 10.53$ ), so findet man hier eine sich abflachende Steigung von  $2.02(7)$ , ein Wert, der sich gut mit dem von Euc6 deckt. Die Ähnlichkeit geht sogar so weit, dass auch die zugehörigen  $c(a)$ -Werte gut übereinstimmen. Das belegt erneut sehr gut die Analogie der Einflüsse

von Temperatur und Ordnungsgrad auf die Eigenschaften des  $\beta$ -Eukryptits und das sogar quantitativ.

Wie schon in den  $a/c(T)$ -Kurven sind die Werte, die für Euc6 und K7 im metastabilen

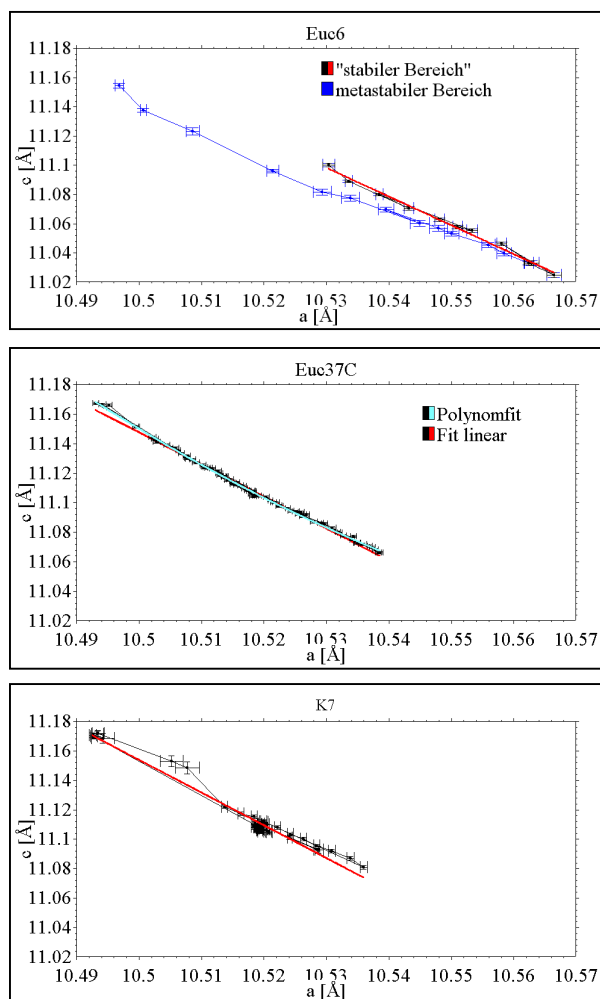


Abb. 2-2:  $c(a)$ -Kurven mit gleichen Achsenskalierungen.

Zustand gemessen wurden, sofort erkennbar. Im Falle von K7 zeigen sich auch bei großen  $a$ -Werten relativ große Abweichungen von der angepassten Geraden. Entweder wurden auch diese Werte, die „chronologisch früh“ gemessen wurden, noch im metastabilen Zustand erfasst. Oder auch hier wäre wie bei Euc37C eigentlich eine Polynomanpassung erforderlich. Diese liefert zwar durchaus vergleichbare Parameter, aber aufgrund der geringeren Datenqualität bei K7 wird hier auf eine explizite Angabe verzichtet. Weitere Experimente zur Überprüfung dieser Überlegungen waren aus Zeitgründen nicht mehr möglich.

Für die weiter unten durchgeführten Analysen sei jedoch darauf hingewiesen, dass die bei 345 °C durchgeführten Messungen des K7-Datensatzes zur Strukturanalyse offenbar im Gleichgewicht stattgefunden haben, denn sowohl in Abb. 2-1 als auch in

Abb. 2-2 liegen die in regelmäßigen Abständen kontrollierten Gitterparameter dicht beieinander.

Da zumindest für Euc6 und Euc37C die in Abb. 2-1 gezeigten  $a/c(T)$ -Kurven auf sicheren Temperaturmessungen beruhen, lohnt sich der in Tab. 2-1 durchgeführte Vergleich. Zwei  $a/c$ -Werte wurden ausgewählt, bei denen die zugehörigen Temperaturen verglichen werden. Der kleinere Wert 0.9487 (linker Tabellenteil) repräsentiert den kleinsten in allen drei Diagrammen enthaltenen  $a/c$ -Wert, der Wert 0.9508 den größten (rechter Tabellenteil). Für K7 sind aufgrund der weiter oben diskutierten Temperaturskalenverschiebung um  $-18$  K zwei in Frage kommende Temperaturwerte angegeben.

Tab. 2-1: Temperaturen der Proben Euc6, Euc37C und K7 bei identischen a/c-Werten. Die Temperaturskalen der verschiedenen Proben müssten um  $\Delta T$  verschoben werden, um ähnliche Zustände zu beschreiben.

Probe	a/c	T [°C]	$\Delta T$	Probe	a/c	T [°C]	$\Delta T$
Euc6	0.9487	21	0	Euc6	0.9508	136	0
Euc37C	0.9487	387	366	Euc37C	0.9508	461	325
K7 <sup>27</sup>	0.9487	422 (/440)	401 (/419)	K7	0.9508	506 (/524)	370 (/398)

Nimmt man auf der Grundlage des  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodells an, dass ein gegebener a/c-Wert für eine ausgeheilte Probe einen bestimmten strukturellen Zustand definiert, dann ergeben sich für gleichartige Zustände zwischen den verschiedenen Proben die in der Spalte  $\Delta T$  angegebenen Temperaturunterschiede. Für die beiden untersuchten a/c-Werte werden zwar unterschiedliche  $\Delta T$ -Werte ermittelt, doch erstens sind gewisse Unterschiede aufgrund der unterschiedlichen Steigungen der a/c-Kurven zu erwarten, und zweitens sind die Unterschiede klein gegen die absoluten Beträge. Interessant ist hier die Feststellung, dass sich die Beziehungen zwischen den drei Größen Si-/Al-Ordnungsgrad, a/c-Verhältnis und Temperatur in erster Näherung quantifizieren ließen, wenn die Möglichkeit bestünde, den Si-/Al-Ordnungsgrad zu bestimmen.

Weiterhin fällt auf, dass der Unterschied zwischen Euc37C und K7 für beide a/c-Werte ähnlich ist, was die Ähnlichkeit ihrer a/c-Kurven reflektiert. Dass K7 eine höhere äquivalente Temperatur hat als Euc37C, ist konsistent mit der Beobachtung, dass K7 bei Raumtemperatur ein geringfügig, aber signifikant kleineres a/c-Verhältnis hat (vgl. Abb. 2-1 bzw. Tab. 1-6). Im Einklang mit dem  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell entspricht dem ein etwas höherer Si-/Al-Ordnungsgrad in K7.

Während für Euc6 durch das Auftreten von Satelliten bei Raumtemperatur bereits klar ist, dass mit dem höheren a/c-Wert niedrigere Umwandlungstemperaturen korrespondieren, stellt sich für die beiden übrigen Proben die Frage, ob bei dem geringen a/c-Unterschied auch für sie ein signifikanter Unterschied in den Umwandlungstemperaturen zu beobachten ist. Außerdem drängt sich die Frage auf, ob bei den in Tab. 2-1 ermittelten Temperaturen auch ähnliche Beugungsbilder beobachtet werden, was ein guter Beleg wäre, dass sich die Proben bei den sehr unterschiedlichen Temperaturen in einem vergleichbaren Zustand befinden. Diese Fragen werden in Abschnitt 2.4 im Detail untersucht.

Die kleinen Standardabweichungen und die relativ kleine Streuung benachbarter Punkte in den a/c(T)-Kurven in Abb. 2-1 übersetzen sich in relativ große Standardabweichun-

<sup>27</sup> Für K7 werden jeweils zwei Temperaturen angegeben. Die erste gemäß der obigen Diskussion über die Temperaturskalenverschiebung um  $-18$  K korrigiert, die zweite so wie gemessen und in Abb. 2-1 gezeigt.

gen und eine große Streuung in den Kurven für das temperaturabhängige Verhalten des Elementarzellenvolumens  $V$  in Abb. 2-3. Trotzdem erscheinen die Datenpunkte aus den „metastabilen Bereichen“ der Kristalle Euc6 (oben, blaue Punkte) und K7 (unten, zwei „Ausreißer“) deutlich abseits von den Datenpunkten des reproduzierbaren Bereiches.

Die gute Reproduzierbarkeit der Euc37C-Daten findet sich dagegen auch in der  $V(T)$ -Kurve (Abb. 2-3, Mitte) wieder. Daher war es für diese Daten sogar möglich, im *least squares*-Verfahren ein Polynom anzupassen:  $V(T) = 1065.10(6) - 0.0053(4) \cdot T + 7.9(6) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$ . Die Funktion hat ein Minimum bei  $T_{\text{Min}} = 334(34) \text{ } ^\circ\text{C}^{28}$ . Das wirft die Frage auf, ob diese Temperatur mit einer Phasenumwandlung einhergeht und wenn ja, dann mit welcher. Zur Beantwortung dieser Frage müssen  $T_0$ ,  $T_1$  und  $T_2$  bestimmt werden. Da die thermische Analyse hierüber nach Abschnitt 2.2 keine Auskunft geben kann, ist diese Frage

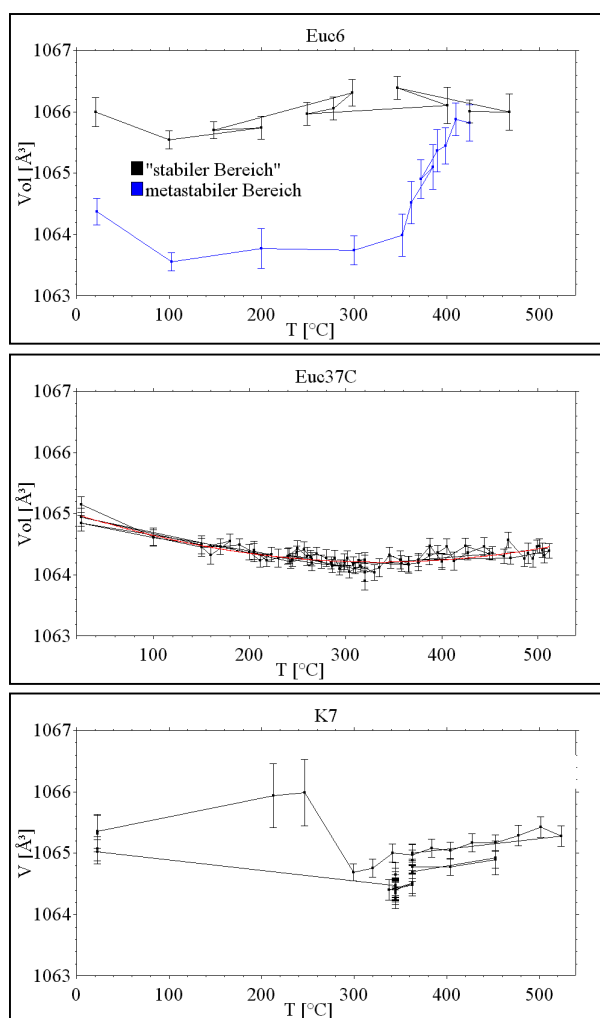


Abb. 2-3: Elementarzellenvolumen abhängig von  $T$ . Die metastabilen Bereiche von K7 und Euc6 sind klar als „Ausreißer“ zu erkennen. Für Euc37C konnte ein Polynom angepasst werden (vgl. Text).

erst durch die diffraktometrischen Beobachtungen in Abschnitt 2.4 zu beantworten.

Zusammenfassend zeigt sich im Vergleich der drei Proben, dass zumindest die Proben Euc6 und K7 beim ersten Aufheizen aus dem „juvenilen“ Zustand nach der Synthese einen nicht reversiblen Prozess durchlaufen haben. Aufgrund der Temperaturen von wenigen  $100 \text{ } ^\circ\text{C}$  scheint dieser unabhängig vom Si-/Al-Ordnungs-/Unordnungsübergang zu sein und könnte daher im Ausheilen von Gitterspannungen bestehen, die infolge der raschen Abkühlung von ca.  $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur entstanden sein könnten.

Es ist hervorzuheben, dass für beide Kristalle im juvenilen Zustand kleinere  $a/c$ -Werte gemessen wurden und sie daher im Sinne des  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodells einen höheren Ordnungsgrad vorgetäuscht haben. Durch Zuführung thermischer Energie wur-

<sup>28</sup>  $V'(T) = -0.00528 + 15.78 \cdot 10^{-6} \cdot T$ . Nullstelle  $T_{\text{Min}} = 0.00528 / 15.78 \cdot 10^{-6} = 334(34)$ . Fehlerrechnung:  $T_{\text{Min}} = x/y$ ;  $\sigma_x = 0.00034$ ,  $\sigma_y = 1.24 \cdot 10^{-6}$ . Unter Verwendung von F 1-1 ist  $\sigma_{T_{\text{Min}}} \approx 34$ .

den die metastabilen juvenilen  $\beta$ -Eukryptit-Proben in einen stabileren Zustand überführt, in dem reversibles Verhalten zu beobachten ist. Vor weiteren systematischen Strukturuntersuchungen erscheint es daher zwingend notwendig,  $\beta$ -Eukryptit-Proben hinreichend zu tempern, um den juvenilen Zustand zunächst in einen Gleichgewichtszustand zu überführen. Dieses wichtige Ergebnis wird auf unabhängige Weise im folgenden Abschnitt 2.2 bestätigt.

Abschließend sei noch auf den Umstand hingewiesen, dass die temperaturabhängigen Volumenausdehnungen für die geordneteren Proben Euc37C und K7 insgesamt nahe Null liegen bzw. sogar leicht negativ sind, während diejenige von Euc6 auch im stabilen Bereich leicht positiv zu sein scheint. Das deckt sich mit dem Trend der in der Literatur berichteten Ausdehnungsverhalten verschieden gut geordneter Proben. Da große Teile des Datenmaterials für K7 und Euc6 in einem metastabilen Zustand gewonnen wurden, wurde für diese Proben auf eine Quantifizierung verzichtet.

Für die Probe Euc37C wurde bereits angegeben, dass das temperaturabhängige Verhalten am besten durch ein Polynom zweiten Grades beschrieben wird. Zum Vergleich mit Literaturdaten seien hier jedoch auch die Ergebnisse der Anpassung einer Geraden angegeben:  $V(T) = 1064.50(5) - 0.00062(16) \cdot T$ , d.h.  $\alpha_V = 0.6(0.2) \cdot 10^{-6}$ . Dieser Wert liegt etwa in der gleichen Größenordnung wie die in Tab. 1-2, Abschnitt 1.4.4.4 zitierten Literaturwerte für Proben, die an der Grenze von Typ 3 und Typ 2 liegen. In erster Näherung scheint sich also auch für das Ausdehnungsverhalten das im  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell formulierte Korrespondenzprinzip bezüglich Ordnungsgrad und physikalischem Verhalten zu bestätigen.

## 2.2 Thermische Analysen

GUTH (1979) hat den Versuch unternommen, unter Verwendung der thermischen Analyse die reversiblen Phasenübergänge zu detektieren und stellte fest, dass keine thermischen Effekte zu beobachten seien. Da moderne Analysegeräte eine höhere Empfindlichkeit aufweisen als noch vor 20 Jahren und insbesondere die DSC (*differential scanning calorimetry*) empfindlicher ist als die dort verwendete DTA (*Differenz-Thermoanalyse*), wurden zur Untersuchung der reversiblen Vorgänge DSC-Messungen an verschiedenen Proben durchgeführt. Zur Untersuchung des irreversiblen Si-/Al-Ordnungs-/Unordnungsübergangs wurde infolge der hohen Temperaturen die DTA eingesetzt.

Die im Folgenden beschriebenen DSC- und DTA-Experimente werden stets nur in den Ausschnitten gezeigt, in denen eine annähernd konstante Heiz- bzw. Kühlrate vorliegt. In der Nähe der unteren und oberen Temperatur-Umkehrpunkte ist dies nicht der Fall, was zu gewaltigen Änderungen in den Wärmeflussraten führt, die den übrigen Verlauf überschatten. Die

Darstellungen beginnen daher bei 100 °C, obwohl ab Raumtemperatur gemessen wurde, und enden in den DSC-Läufen bei ca. 560 statt 600 °C, in den 1100 °C-DTA-Läufen bei ca. 1060 °C und in den 1300 °C-DTA-Läufen bei ca. 1260 °C. Außerdem wurden Aufheiz- und Abkühlkurven nie in dasselbe Diagramm gezeichnet, da das aufgrund der unterschiedlichen Verläufe die Reproduzierbarkeitsdiskussionen erschwert hätte.

## 2.2.1 DSC

Auf Grund des einleitend Gesagten können bestenfalls sehr schwache thermische Effekte erwartet werden. Daher wird im folgenden Abschnitt zunächst relativ ausführlich die Reproduzierbarkeit von Messungen mit dem hier verwendeten Gerät DSC 131 von Setaram behandelt.

### 2.2.1.1 Reproduzierbarkeit des Analysegerätes

Erste Versuche mit einem leeren Proben Tiegel hatten den Eindruck vermittelt, dass die Aufheizkurve möglicherweise schwache thermische Effekte des Proben Tiegels aufweist, die durch Ausheilung von Spannungen des tiefgezogenen Materials verursacht sein könnten. Daher wurde neben der Reproduzierbarkeit durch zehnmalige Wiederholungsmessungen geprüft, ob die schwachen thermischen Effekte bei mehrmaligem Heizen und Kühlen einen Trend zeigen. Eine weitere Konsequenz der Ausheilungsthese war, dass für sämtliche Probenmessungen derselbe Tiegel verwendet wurde, der auch in den Leerversuchen verwendet wurde.

Die Aufheiz- bzw. Abkühlkurven des leeren Proben Tiegels finden sich in Abb. 2-4, oben bzw. unten. In beiden Abbildungen sind auf der linken Seite alle zehn Einzelmessungen überlagert eingezeichnet, rechts befindet sich jeweils die Mittelung der zehn Kurven. Die Standardabweichungen erscheinen als breites, schwarzes Band, weil die Daten in sehr dichter Folge aufgezeichnet wurden.

Folgende Beobachtungen sind ablesbar: Alle beobachtbaren Effekte sind kleiner als die sichtbare Streuung der Einzelkurven und als die Standardabweichungen der Mittelung. Es gibt keinen Trend von Einzelkurve zu Einzelkurve, so dass es sich nicht um eine allmähliche Drift handelt, die durch Verlagerung der Einzelkurven rechnerisch korrigiert werden müsste. Die Mittelung ist daher hier zulässig. Außerdem zeigt sich, dass die Streuung stark temperaturabhängig ist. Schließlich gibt es langwellige Maxima, die angesichts einer leeren Probe offenbar gerätebedingt sind und außerdem von Einzelkurve zu Einzelkurve bei unterschiedlichen Temperaturen auftreten



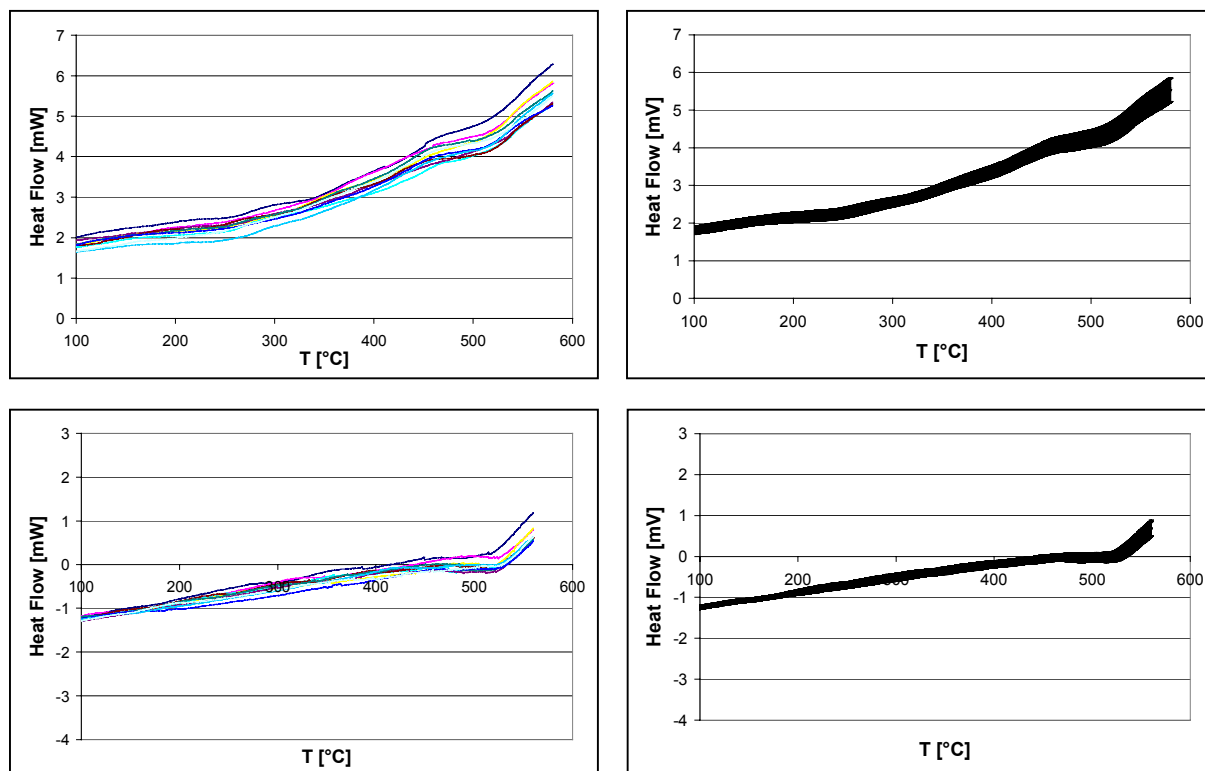


Abb. 2-4: DSC-Aufheiz- (oben) und Abkühlkurven (unten) des leeren Probeniegels. **Links:** Alle zehn Einzelkurven. **Rechts:** Die mittlere Kurve mit Standardabweichungen. Letztere erscheinen wegen der hohen Datendichte als breites, schwarzes Band. Hinweis: Um die Streuung in allen Messkurven dieses Abschnitts vergleichen zu können, wird für die Ordinate stets ein gleich großer Bereich von 7 mW gezeigt.

Für die Interpretation von DSC-Kurven der  $\beta$ -Eukryptit-Proben erscheint es also ebenfalls sinnvoll, viele Wiederholungsläufe durchzuführen, um beurteilen zu können, ob beobachtete Phänomene reproduzierbar sind bzw. Trends aufweisen. Um letzteres zu beurteilen, ist es darüber hinaus notwendig, nicht die gemittelten Kurven zu betrachten, sondern die Abfolge von Einzelkurven. Um eine gewisse Vergleichbarkeit der Messkurven hinsichtlich der Streuung zu erzielen, wird die Ordinate in allen Messkurven auf 7 mW skaliert.

### 2.2.1.2 DSC-Untersuchungen an $\beta$ -Eukryptit-Proben

Vier durch Präzessionsaufnahmen vorcharakterisierte  $\beta$ -Eukryptit-Einkristalle vom Typ 3 mit den Bezeichnungen K11, K14, K18 und K24 wurden mit dem gleichen Temperaturprogramm untersucht, das oben für den leeren Tiegel beschrieben wurde, d.h. zehnfache Registrierung der Heiz- und Abkühlkurven von Raumtemperatur bis ca. 600 °C mit konstanter Heiz- bzw. Abkühlrate von 5 °C/min und unter N<sub>2</sub>-Schutzgas. Drei der vier Kristalle wurden fein pulverisiert, die Probe K14 wurde als Einkristall gemessen. Zwischen den beiden Probenkategorien waren allerdings keine signifikanten Unterschiede zu beobachten.

In der Pulverprobe K18 deuteten sich in der gemittelten Kurve zwei thermische Effekte an (Abb. 2-5). Sie erschienen mit einer geringen Hysterese beim Aufheizen schwach endo-

therm bei ca. 470 und 490 °C, beim Abkühlen schwach exotherm bei ca. 464 und 484 °C. Sie waren jedoch wesentlich kleiner als die aus der Mittelung resultierenden Standardabweichungen der Messpunkte. Für die übrigen drei Proben wurden keine thermischen Effekte beobachtet. Daher wurde die Beobachtung in der einen Probe als nicht signifikant eingestuft und nicht weiter berücksichtigt.

Als typisch erscheint dagegen ein Phänomen, das in allen Proben mehr oder weniger ausgeprägt auftrat: Wenn man alle zehn Aufheizkurven farblich kodiert in ein einziges Diagramm zeichnet, zeigen sich abgesehen von der Streuung, die bereits von der Leerprobe oben her bekannt ist, in der jeweils ersten Kurve deutliche thermische Effekte, die in den weiteren DSC-Läufen und schon in der ersten Abkühlkurve nicht mehr zu beobachten sind. Besonders ausgeprägt war der Effekt in der Probe K24, deren Kurven in Abb. 2-6 zu sehen sind. Wäh-

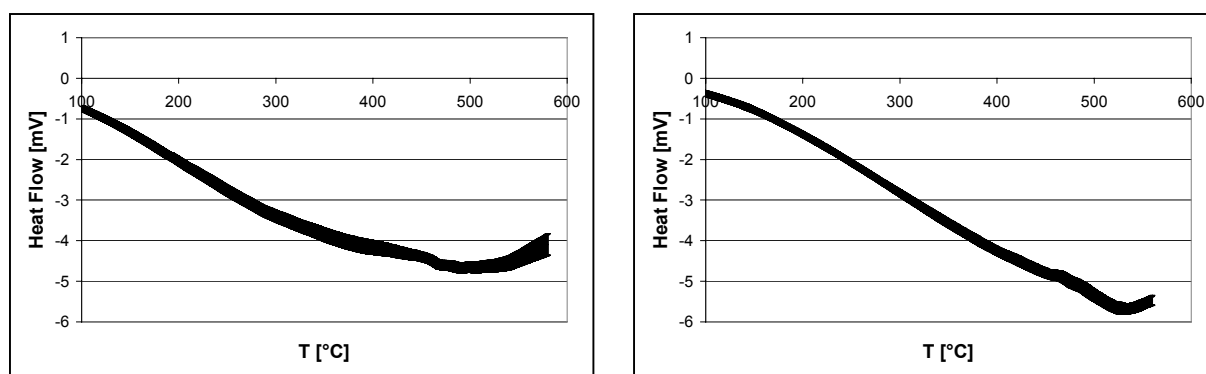


Abb. 2-5: Mittlere Aufheiz- (**links**) und Abkühlkurve (**rechts**) der Probe K18. Bei 470 und 490 °C sind beim Heizen zwei schwache endotherme, beim Abkühlen bei 464 und 484 °C zwei schwache exotherme Effekte zu beobachten.

rend die große Streuung bei hohen Temperaturen nicht ungewöhnlich ist, zeigt die rot hervorgehobene erste Heizkurve einen ausgeprägt exothermen Verlauf über einen großen Temperaturbereich, der etwa bei 400 °C in den Verlauf der nachfolgenden Kurven übergeht.

Da der für sämtliche Proben identische Tiegel bereits durch die obigen leeren Läufe spannungsfrei war, zeigt sich hier ein Probeneffekt. Da der Effekt irreversibel ist, handelt es sich vermutlich im weitesten Sinne um die bereits in Abschnitt 2.1 angesprochenen Ausheilungseffekte von Spannungen in den abgeschreckten Proben. Auch die Tatsache, dass die Größe der Effekte von Probe zu Probe variiert, ist durchaus verständlich, wenn man berücksichtigt, dass die Kristalle einer Mischprobe aus verschiedenen Züchtungsversuchen stammen.

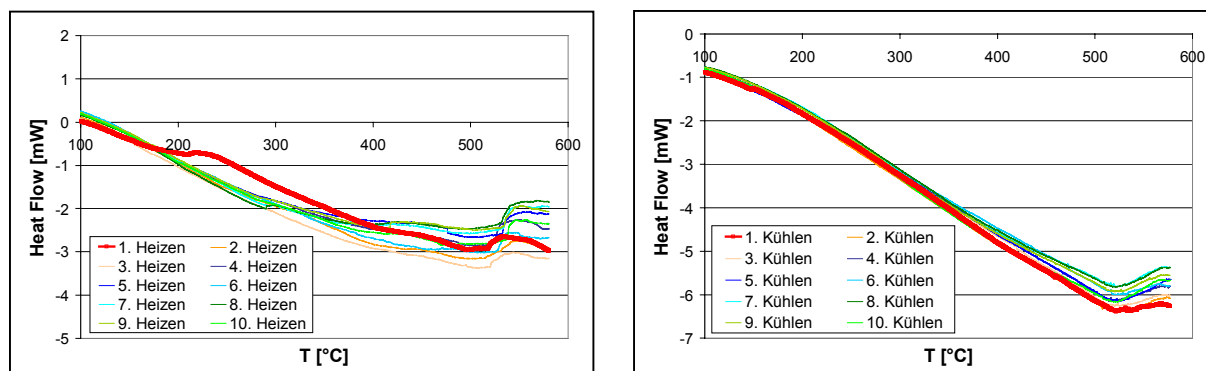


Abb. 2-6: Zehn Heiz- (**links**) und Abkühlkurven (**rechts**) der Probe K24. Rot hervorgehoben ist jeweils der erste der zehn Läufe. Während beim ersten Aufheizen ein deutlicher, breiter exothermer Effekt zu sehen ist, zeigt sich die erste Abkühlkurve im Rahmen der üblichen Streuung.

Abgesehen davon ist in allen Kurven nur das bereits von den Nullkurven bekannte langwellige Verhalten zu beobachten, so dass keine thermischen Effekte zu verzeichnen sind, die reversiblen Phasenübergängen in den Proben zuzuordnen wären.

## 2.2.2 DTA

Die DTA-Messungen wurden durchgeführt, um die thermischen Untersuchungen zu höheren Temperaturen hin auszudehnen. Insbesondere sollte untersucht werden, ob sich der Übergang zur stabilen Raumtemperaturmodifikation  $\alpha$ -Eukryptit abzeichnet und ob sich der Si/Al-Ordnungs-/Unordnungsübergang thermisch bemerkbar macht. Da dieser deutlich oberhalb von 1000 °C vermutet wurde, wurden separat wiederholte DTA-Läufe bis 1100 °C und zurück bzw. bis 1300 °C und zurück durchgeführt und auf Unterschiede hin analysiert. Für alle Messungen wurde das Gerät TGA92 von Setaram verwendet, das simultan TG- und DTA-Signale aufzeichnet. Da die TG-Signale in allen Fällen völlig unauffällig waren, wird hier nur angegeben, dass keinerlei Änderungen im Probengewicht zu verzeichnen waren und daher keine Veränderungen der chemischen Zusammensetzungen der Proben stattfanden.

### 2.2.2.1 Reproduzierbarkeit des Analysegerätes

Aus den gleichen Gründen, die bereits für die DSC-Messungen angegeben wurden, erfolgten auch für die DTA-Messungen zunächst Wiederholungsmessungen mit einem leeren Tiegel. Wie dort wurde derselbe Pt-Tiegel in allen nachfolgenden Versuchen mit  $\beta$ -Eukryptit-Proben verwendet, um zu vermeiden, dass Ausheilungseffekte des Tiegels als Probeneffekte interpretiert werden.

In Abb. 2-7 sind die Aufheiz- und Abkühlkurven von acht in direkter Folge durchgeführten DTA-Läufen abgebildet. Sechs Läufe wurden bis 1100 °C durchgeführt, zwei bis 1300 °C. Wie in den DSC-Messungen zeigt sich auch hier eine gewisse Streuung der Messkurven, die nicht durch eine systematische Verschiebung zu beseitigen wäre. Zudem sind

langwellige und sprunghafte thermische Effekte zu beobachten, kurzweilige Effekte beispielsweise beim Heizen nahe 990 und 1130 °C. Da es sich um einen leeren Tiegel handelt, sind dies gerätebedingte Effekte, die bei der Auswertung von DTA-Läufen mit Proben berücksichtigt werden müssen.

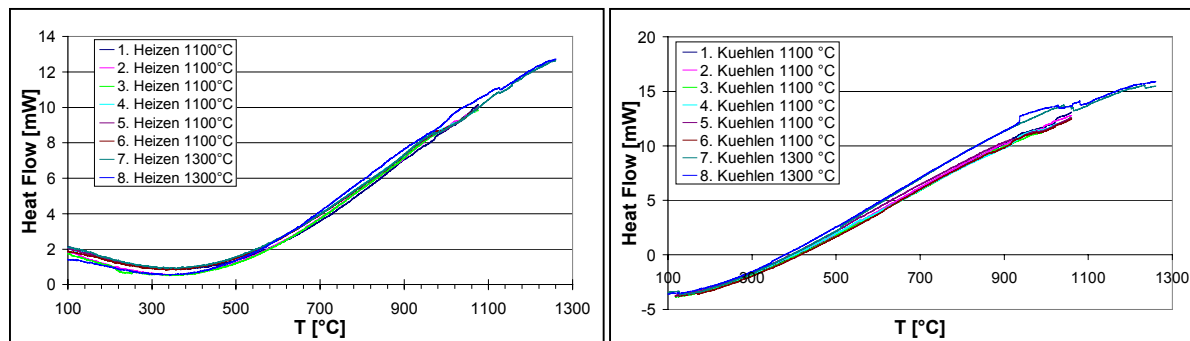


Abb. 2-7: DTA-Wiederholungsmessungen mit leerem Tiegel. **Links:** Heizkurven. **Rechts:** Abkühlkurven. Die hier zu sehenden thermischen Effekte sind gerätebedingte Artefakte.

### 2.2.2.2 DTA-Untersuchungen an $\beta$ -Eukryptit-Proben

Drei der mit Hilfe der DSC untersuchten Proben wurden auch in DTA-Messungen eingesetzt. Da unter anderem getestet werden sollte, ob juvenile Proben im ersten DTA-Lauf ebenfalls ein anderes Verhalten zeigen, wurden von K11 und K24 andere Bruchstücke derselben Urkristalle pulverisiert. Von K18 stand leider kein weiteres Bruchstück zur Verfügung, so dass eine thermisch vorbehandelte Teilprobe zum Einsatz kam.

Im Gegensatz zu den DSC-Messungen zeigte K18 hier keine reproduzierbaren thermischen Effekte nahe 480 °C, was darauf hindeutet, dass die DTA-Messung tatsächlich weniger empfindlich ist oder dass die Probe in den DSC-Messungen verunreinigt war. Die beiden anderen Proben wurden daraufhin mit einem erweiterten Temperaturprogramm untersucht: Zunächst wurden sechs Diagramme mit 5 K/min bis 1100 °C und zurück aufgezeichnet, die primär die Reproduzierbarkeit des thermischen Verhaltens unterhalb des vermuteten Si-/Al-Ordnungs-/Unordnungsübergangs erhellen sollten. Danach folgten unmittelbar sechs Läufe mit gleichfalls 5 K/min bis 1300 °C und zurück, um mögliche Änderungen des Verhaltens infolge des Si-/Al-Ordnungs-/Unordnungsübergangs zu untersuchen. Abschließend folgten erneut drei Läufe mit 5 K/min bis 1100 °C und zurück, die mit den ersten sechs gleichartigen Läufen verglichen wurden. Die an K24 gemachten Beobachtungen werden hier exemplarisch diskutiert, da die beobachteten Effekte hier am deutlichsten hervortraten.

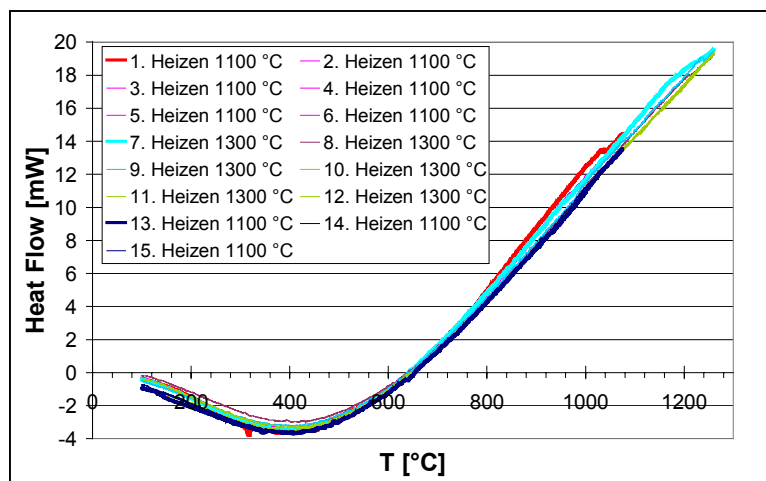


Abb. 2-9: Alle 15 DTA-Heizkurven der Probe K24. Die jeweils erste Kurve einer Serie mit identischen Messparametern ist farblich und fett hervorgehoben.

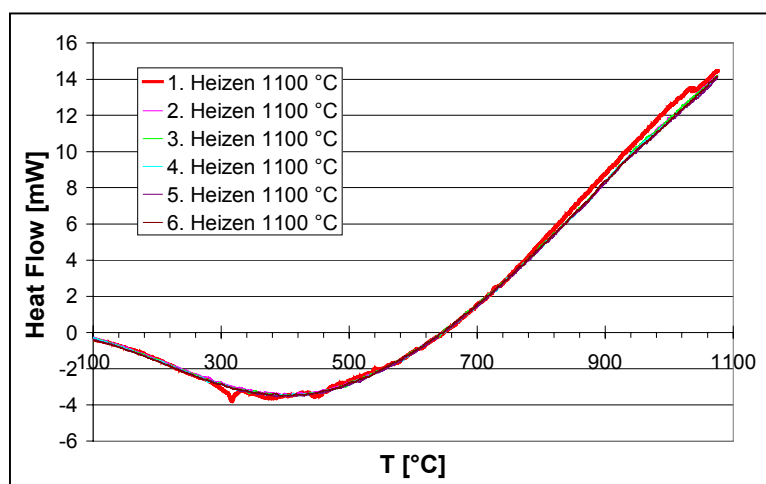


Abb. 2-8: Die ersten sechs 1100 °C-Läufe der Probe K24. Der erste Lauf mit der juvenilen Probe (rot und fett) zeigt mehrere thermische Effekte. Die Kurven 2 bis 6 sind dagegen sehr gut reproduzierbar und frei von thermischen Effekten.

turbereich sind wahrscheinlich wiederum auf Ausheilungseffekte zurückzuführen. Der thermische Sprung bei ca. 1040 °C ist nicht klar zu deuten, da in den Nullkurven plötzliche Sprünge mit gleicher Stärke beobachtet wurden. Es könnte sich daher um einen gerätebedingten Effekt handeln. Im Gegensatz zur ersten Kurve zeigen die Läufe 2 bis 6 keinerlei thermische Effekte, also auch keine Phasenumwandlungen, und außerdem eine hervorragende Reproduzierbarkeit.

Abb. 2-10 eröffnet einen detaillierteren Blick auf das thermische Verhalten im oberen Temperaturbereich. Aus Platzgründen wurde auf eine Legende verzichtet, die Farbkodierungen können jedoch Abb. 2-9 entnommen werden. Der erste DTA-Lauf bis 1300 °C (insgesamt Lauf Nr. 7) ist in hellblau fett hervorgehoben. Er folgt zunächst sehr exakt den bis 1100 °C ausgeführten Läufen Nr. 2 bis 6, die in Magentarot eingezeichnet sind. Bis zum Ende des Darstellungsbereiches reduziert er allmählich seine Steigung. Die beiden nachfolgenden Läu-

In Abb. 2-9 sind alle 15 Aufheizkurven von K24 in ein einziges Diagramm gezeichnet. Auf Abkühlkurven wurde verzichtet, da sich die im Folgenden diskutierten irreversiblen Vorgänge dort nicht mehr so stark abzeichnen wie in den Aufheizkurven.

Die auf den ersten Blick verwirrende Vielzahl lässt sich

mit Hilfe der mit fetten Linien hervorgehobenen Läufe und der nachfolgenden Detaildarstellungen gliedern:

In Abb. 2-9 deutet sich an und in Abb. 2-8 ist klar zu erkennen, dass im ersten Lauf der juvenilen Probe K24 (dicke, rote Kurve) wie im DSC-Experiment nicht reproduzierbare thermische Effekte auftreten. Diejenigen im unteren Tempera-

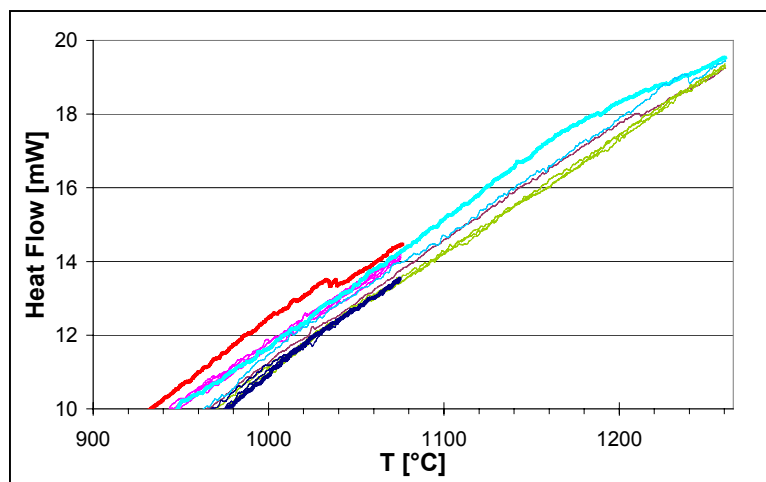


Abb. 2-10: Ausschnitt des oberen Temperaturbereichs aus Abb. 2-9. Farbkodierung wie dort. **Magentarot** = Die gut reproduzierbaren 1100 °C-Läufe 2 bis 6. Die 1300 °C-Läufe zeigen eine allmähliche Verlagerung der Kurven: **Hellblau** und dick = der erste 1300 °C-Lauf überlagert exakt die vorherigen 1100 °C-Läufe. **Grün** = die letzten drei 1300 °C-Läufe. Dazwischen (**himmelblau** und **braun**) der zweite und dritte. Die **blauschwarz** gezeichneten, abschließenden 1100 °C-Läufe überlagern reproduzierbar die letzten 1300 °C-Läufe.

zuerst niedrigere Lage der 1300 °C-Läufe Nr. 10 bis 12 im Vergleich zu den sehr gut reproduzierbaren 1100 °C-Läufen 2 bis 6. Zum anderen wird dieser Eindruck durch die drei abschließend durchgeführten 1100 °C-Läufe Nr. 13 bis 15 verstärkt: Auch diese Läufe zeigen eine reproduzierbar niedrigere Lage als die 1100 °C-Läufe 2 bis 6 und decken sich mit den 1300 °C-Läufen 10 bis 12.

D.h., der beobachtete Gesamtvorgang führte zu einer irreversiblen Änderung der thermischen Eigenschaften der Probe, die sich im Wesentlichen in den 1300 °C-Läufen Nr. 7 bis 9 abspielte. Daraus lassen sich interessante Schlussfolgerungen ziehen: In den 1100 °C-Läufen 2 bis 6 war die Probe offenbar in einem thermodynamischen Gleichgewicht. Beim Erhitzen auf ca. 1300 °C stellt sich langsam ein neues Gleichgewicht ein, das nach dreimaligem Erhitzen auf annähernd 1300 °C am Ende von Lauf Nr. 9 erreicht war. Wenn man annimmt, dass der Vorgang oberhalb der Temperatur  $T_3$  stattfindet, bei der sich in der hellblauen Kurve die Steigung ändert, so kann man die Dauer abschätzen, die zur Einstellung des neuen Gleichgewichtes erforderlich war. Setzt man gemäß Abb. 2-10  $T_3 \approx 1150$  °C, so beträgt die Summe der Zeiten, die die Probe oberhalb dieser Temperatur verbracht hat, etwas weniger als 3 h.

Si-/Al-Ordnungs-/Unordnungsübergänge vollziehen sich infolge der erforderlichen Platzwechsel von Atomen meistens über größere Temperaturbereiche. Sie sind daher üblicherweise nicht als klar definierte Effekte in thermischen Untersuchungen zu beobachten. Da

fe Nr. 8 (himmelblau) und 9 (braun) nehmen in diesem Bereich eine intermediäre Lage zwischen diesem Lauf und den nachfolgenden Läufen 10 bis 12 (grün) ein.

Während die in Lauf 8 und 9 auftretenden Stufen bei 1240 bzw. 1212 °C gerätebedingte Effekte sein können, scheint die allmähliche Verlagerung der aufeinanderfolgenden Kurven zu niedrigeren Wärmeflussraten ein probenbedingter Effekt zu sein. Er wird zum einen belegt durch die reprodu-

dies jedoch der einzige Vorgang ist, der in der fraglichen Temperaturregion zu erwarten ist, ist anzunehmen, dass dieser Vorgang die beobachteten Veränderungen induziert hat. Wenn das der Fall ist, hat das spezielle Temperaturprogramm also einen sonst nicht zu beobachtenden Vorgang sichtbar gemacht. Der Grad der erreichten Unordnung ist allerdings nicht abzulesen. Außerdem ist anzunehmen, dass das erreichte Gleichgewicht zwar der im Experiment erreichten Temperatur entspricht, aber nicht unbedingt vollständiger Unordnung entsprechen muss, sondern möglicherweise durch höhere Temperaturen ein noch höherer Grad der Unordnung erreicht werden könnte.

Die hier nicht näher vorgestellten Ergebnisse für die Probe K11 offenbarten prinzipiell die gleichen Vorgänge. Sowohl die vermuteten Ausheilungsprozesse als auch der irreversible Übergang oberhalb 1150 °C zeitigten geringere thermische Effekte. Daher erscheint insbesondere ein unabhängiger Test erforderlich, um die These zu untermauern, dass hier ein struktureller Si-/Al-Ordnungs-/Unordnungsübergang und keine weiteren Ausheilungsprozesse beobachtet wurden. Im nächsten Abschnitt werden daher Experimente vorgestellt, in denen Typ 3-Kristalle einer Temperaturbehandlung und anschließender röntgenographischer Charakterisierungen unterzogen wurden. Hierdurch lässt sich gegebenenfalls auch der Grad der erreichten Unordnung abschätzen.

## 2.3 Untersuchung von T<sub>3</sub>: Temperversuche

### 2.3.1 Versuchsbeschreibung und Hintergründe

Der im vorherigen Abschnitt erreichte DTA-Befund eines irreversiblen Phasenüberganges oberhalb von ca. 1150 °C und dessen Deutung als Si-/Al-Ordnungs-/Unordnungsübergang erhält durch Experimente von SCHULZ (1974) und KRAUSE (1982) bzw. KRAUSE UND BÖHM (1982) eine zusätzliche Basis. In deren Experimenten wurden  $\beta$ -Eukryptit-Kristalle einer Temperaturbehandlung bei 1300 °C (SCHULZ) bzw. 1250 °C (KRAUSE) unterzogen. SCHULZ untersuchte parallel zwei Bruchstücke desselben Kristalls, für den zuvor gute a-Reflexe attestiert wurden. Das eine Bruchstück blieb unbehandelt, das zweite erfuhr durch die Behandlung bei 1300 °C eine massive Änderung der a-Reflexe. Leider werden nur Ergebnisse aus Pulverbeugungsexperimenten zitiert, so dass schwache Restintensitäten bei den a-Reflexen bzw. bei möglichen Satellitenreflexen in deren Umgebung leicht übersehen werden könnten. Eine genaue Einordnung der Probe als Typ 2 oder als intermediär zwischen Typ 3 und Typ 2 ist daher nicht möglich.

KRAUSE erzielte durch die Behandlung bei 1250 °C Kristalle mit bei Raumtemperatur verschieden stark veränderten a-Reflexen: Entweder traten Satelliten hinzu oder die a-Reflexe wurden gar von Satelliten ersetzt. Leider scheinen die Kristalle vor den Versuchen nicht hinsichtlich des Zustandes der a-Reflexe charakterisiert worden zu sein, da sich hierüber keine Angabe findet. So ist es durchaus möglich, dass die verschieden lang getemperten Kristalle schon im Vorhinein unterschiedliche Ordnungsgrade aufwiesen.

Aus den noch knapper umrissenen Experimenten von TSCERRY UND LAVES (1970) ist insbesondere die Deutung der Veränderungen als Si-/Al-Unordnungsprozess zu entnehmen. Sie geben pauschal an, dass Kristalle mit scharfen a-Reflexen nach Temperaturbehandlungen zwischen 1000 und 1400 °C Satelliten zeigten und dass die Satelliten wiederum nach weiteren zwei Wochen Tempern verschwanden. Leider werden keine detaillierteren Angaben gemacht.

Infolge der aufgeführten Mängel wurden die nachfolgend beschriebenen Versuche durchgeführt, in denen alle erforderlichen Parameter kontrolliert eingesetzt wurden. Es wurden ausschließlich Kristalle untersucht, für die mit Hilfe von Präzessionsaufnahmen eine gute Qualität der a-Reflexe belegt war. Es wurden zum einen mehrere Kristalle verglichen, zum zweiten Bruchstücke desselben Kristalls verschiedenen Behandlungen unterzogen und zum dritten die Zustände ein- und desselben Bruchstücks nach mehreren Behandlungsschritten verglichen. Zur Beurteilung der Veränderungen wurden wiederum Präzessionsaufnahmen eingesetzt.

Aufgrund der Annahme, dass der vermutete Si-/Al-Ordnungs-/Unordnungsübergang oberhalb von 1150 °C stattfindet, wurden einerseits Experimente bei 1025 °C durchgeführt, also deutlich unterhalb dieser Temperatur, zum anderen bei 1250 °C. Für die Versuche wurde ein Ofen vom Typ „Nabertherm HT 08/17“ der Firma Arnold Schröder verwendet, der bis 1750 °C betrieben werden kann. Die Temperatur wurde am Probenort zusätzlich durch einen separaten Einlass im Ofengehäuse mit Hilfe eines PtRh-Pt(S)-Thermoelementes vom Typ „technotherm 9500“ gemessen. Die resultierende Verschiebung um +25 K bei vorgewählter Ofentemperatur von 1225 °C ist in den folgenden Temperaturangaben bereits berücksichtigt. Sämtliche Proben wurden in Pt-Tiegeln mit aufgelegtem Deckel getempert. Nach der Behandlung wurden sie rasch an Luft abgekühlt.

### 2.3.2 Temperaturbehandlungen nahe $T_3$

In Tab. 2-2 sind alle Temperversuche nach dem Versuchstyp gegliedert. Um die Reproduzierbarkeit eines beobachteten Verhaltens zu testen, wurden vier verschiedene Einkristalle mit guten a-Reflexen in Bruchstücke zerschlagen und jeweils Teile der resultierenden Bruchproben separat getempert. Drei verschiedene Versuchstypen sind unterschieden:



1. Einige Bruchstücke wurden bei 1250 °C getempert. Mit dieser Reihe wurden die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und die Auswirkung verschieden lang dauernder Behandlungen untersucht.
2. Einige Bruchstücke wurden zunächst einer Temperatur von 1250 °C und anschließend 1025 °C ausgesetzt. Auch hier wurden die Zeiten variiert. Diese Reihe sollte primär die Frage beantworten, ob Veränderungen, die durch die hohe Temperatur induziert werden, durch Tempern unterhalb der in den DTA-Versuchen gefundenen Grenztemperatur (~1150 °C) rückgängig gemacht werden können.
3. Zur Kontrolle, ob Tempern bei einer recht hohen, doch klar unterhalb der gefundenen Grenze liegenden Temperatur bereits zu einer Veränderung der a-Reflexe führt, wurden Bruchstücke von K17 annähernd vier Tage bei 1025 °C behandelt.

Tab. 2-2: Zusammenfassung aller Temperversuchsergebnisse. Alle Kristalle, die einer Temperatur von 1250 °C ausgesetzt wurden, zeigten danach bei Raumtemperatur statt der a-Reflexe Satelliten bzw. in einem Fall zusätzlich zu den a-Reflexen Satelliten. Nur die ausschließlich bei 1025 °C getemperte Probe K17-3 hatte unverändert scharfe a-Reflexe.

Nr.	Versuchstyp	Probe	Temperatur [°C]/ Dauer [h]	a-Reflexe
1		K16	1250/ 23.5	Satelliten
2		K13-1	1250/ 6.17	Satelliten
3		K13-2	1250/ 23.83	Satelliten
4	Konstant 1250 °C	K13-3	1250/ 59.58	Satelliten
5		K17-1	1250/ 19.75	a-Reflexe? + Satelliten
6		K23-1	1250/ 60.25	Satelliten
7		K23-2	1250/ 60.25 + 1250/ 19.75	Satelliten
8	Hohe und niedrige Temperatur	K23-3	1250/ 60.25 + 1250/ 19.75 + 1025/ 23.42	Satelliten
9		K23-4	1250/ 60.25 + 1025/ 90.5	Satelliten
10		K17-2	1250/ 19.75 + 1025/ 23.42	Satelliten
11	Konstant 1025 °C	K17-3	1025/ 23.42	Scharf

Von allen Proben wurden nach Durchführung der Versuche Präzessionsaufnahmen der Schicht h0l hergestellt, um mögliche Änderungen aller drei Reflexgruppen (vgl. 1.4.2.1) in einer einzigen Aufnahme beurteilen zu können. Die Kristallbruchstücke aus dem viertägigen Versuch K17-3 bei 1025 °C behielten ihre scharfen a-Reflexe völlig unversehrt bei (Abb. 2-13). Das steht zwar im Gegensatz zu den oben zitierten, leider etwas summarischen Angaben von TSCHERRY UND LAVES (1970), ist aber sehr schön im Einklang mit der aus den DTA-Experimenten gewonnenen Schlussfolgerung, dass erst oberhalb von 1150 °C Änderungen im Ordnungsgrad zu erwarten sind.

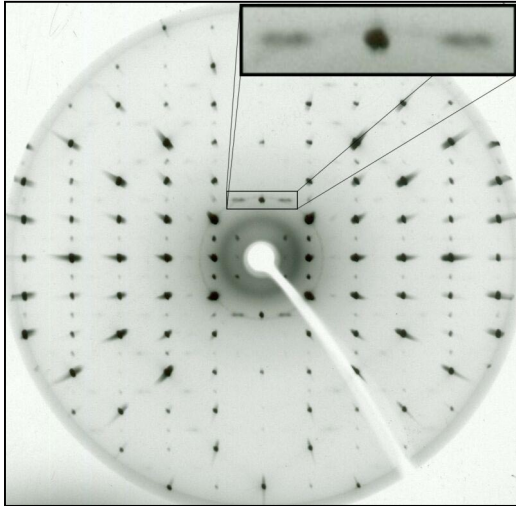


Abb. 2-11: K16 –  $a^*$  horizontal,  $c^*$  vertikal. Die  $a$ -Reflexe sind durch Satellitenpaare ersetzt. Scharfe Reflexe an  $a$ -Positionen sind durch  $\lambda/2$ -Effekt vorgetäuscht. Der Pulverring (202) kreuzt aufgrund der ähnlichen  $d$ -Werte zufällig die Satelliten bei (103).

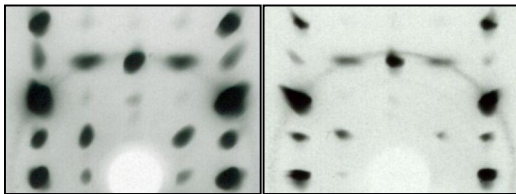


Abb. 2-12: Detailausschnitte von K17-Proben. **Links:** K17-1. – Die Satelliten sind nicht auflösbar, da alle Reflexe stark überbelichtet und aufgrund des großen Proben-durchmessers sehr groß sind. **Rechts:** K17-2 – Die Satelliten sind andeutungsweise erkennbar.

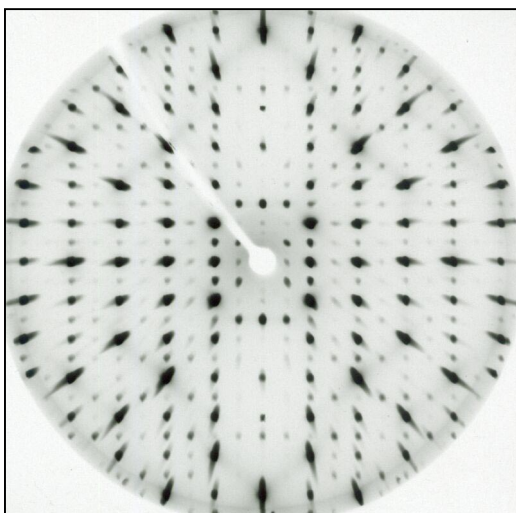


Abb. 2-13: K17-3 – Präzessionsaufnahme der Schicht  $h0l$ . Die  $a$ -Reflexe sind scharf.

Die bei 1250 °C durchgeführten Versuche führten in allen Fällen zum Auftreten von Satellitenreflexen bei Raumtemperatur (vgl. Abb. 2-11) und zu einer Trübung der zuvor klaren Kristalle. Außer im Falle der Probe K13 sind auf den Schichtaufnahmen zusätzlich Pulverbeugungsringe zu sehen, die auch von TSCERRY UND LAVES (1970) festgestellt wurden. Sie und die Trübung reflektieren die massiven Änderungen, die durch den Übergang bei diesen Temperaturen hervorgerufen werden: Teile der Probe werden komplett rekristallisiert. Bei fast allen Proben waren wie in Abb. 2-11 keine  $a$ -Reflexe mehr zu erkennen. K17-1 zeigte als einzige Probe ein graduell abweichendes Verhalten, da die  $a$ -Reflexe hier anscheinend nur um Satelliten ergänzt wurden (Abb. 2-12). Die Aufnahme ist jedoch so stark überbelichtet und die Reflexe sind so groß, dass Satelliten und  $a$ -Reflexe nicht aufgelöst werden können. Die Intensitätsrelationen zwischen beiden Reflextypen sind daher ohne größeren, zusätzlichen Aufwand nicht aufzuklären.

Die Probe K13 wurde bei 1250 °C mit drei verschiedenen Zeitdauern behandelt. Alle drei Teilproben zeigten anschließend nur noch Satelliten anstelle der  $a$ -Reflexe. Zwischen den drei Ergebnissen sind geringfügige graduelle Unterschiede wahrzunehmen (Abb. 2-14). Untersuchungen mit einem Diffraktometer könnten möglicherweise die Unterschiede quantifizieren, doch im Moment genügt die Feststellung, dass Bruchstücke desselben Kristalls nicht die von KRAUSE (1982) beobachteten deutlichen Unterschiede aufweisen, die dort an unterschiedlichen, nicht vorcharakterisierten Kristallen auftraten.

Stattdessen ist es bemerkenswert, dass be-

reits nach sechs Stunden (Abb. 2-14, oben) ein Zustand erreicht wurde, der sich nur wenig von jenem nach 60 Stunden unterscheidet (Abb. 2-14, unten). Das ist konsistent mit den Ergebnissen aus den DTA-Versuchen (vgl. Abschnitt 2.2.2), gemäß denen anscheinend bereits nach drei Stunden ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde.

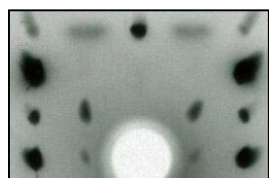
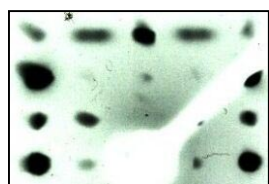
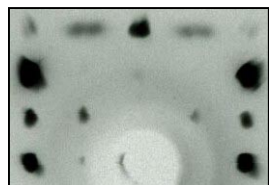


Abb. 2-14: **Oben** K13-1,  
**Mitte** K13-2,  
**unten** K13-3.

Den geordneten Zustand in Proben wiederherzustellen, in denen die Ordnung zuvor bei 1250 °C verringert wurde, erwies sich in den untersuchten Zeiträumen als nicht durchführbar, wie den in den Zeilen 7 bis 10 aufgeführten Versuchen der Tab. 2-2 zu entnehmen ist. Während also drei bis sechs Stunden Tempern bei 1250 °C genügen, um die Ordnung stark zu verringern und einen gewissen Gleichgewichtszustand zu erreichen, lässt sie sich in bis zu vier Tagen nicht wiederherstellen. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, dass die thermische Bewegung offenbar erst bei mehr als 1150 °C ausreicht, um Platzwechselvorgänge in erheblichem Maße zu ermöglichen, die wiederum die Ordnung signifikant verringern. Und es ist konsistent mit der Vorstellung, dass eine geringere Temperatur nicht genügend thermische Energie zuführt, um die erforderlichen Platzwechsel der fest gebundenen Si- und Al-Atome zu induzieren.

Ob es sich bei den in Abb. 2-14 gezeigten Zuständen von K13 tatsächlich um einen Trend handelt, lässt sich nicht ohne genauere Messungen beantworten. Die hinsichtlich der Probencharakterisierung etwas unscharfen Angaben von TSCERRY UND LAVES (1970) lassen jedoch vermuten, dass durch wesentlich längeres Tempern eine weiter gehende Unordnung zu erzielen wäre, möglicherweise bis zum Verschwinden der c-Reflexe. Anhand der folgenden, gängigen thermodynamischen Vorstellungen (hier zitiert nach PUTNIS, 1992) lässt sich ein geeignetes Experiment ableiten:

Wenn in einer Substanz zwei unterschiedliche kristallographische Plätze  $\alpha$  und  $\beta$  für zwei unterschiedliche Atomsorten A und B vorhanden sind, kann man den Fernordnungsparameter  $S$  wie folgt definieren. Der Anteil korrekt besetzter Plätze beträgt  $\frac{1}{2}(1+S)$ , derjenige nicht korrekt besetzter Plätze  $\frac{1}{2}(1-S)$ . Im Falle von  $\beta$ -Eukryptit handelt es sich um die Verteilung von Si und Al auf die beiden um  $\frac{1}{2}c$  auseinanderliegenden tetraedrischen Positionen.

Im thermodynamischen Gleichgewicht verhält sich  $S(T)$  so, wie in Abb. 2-15 gezeigt. Nahe der Pha-

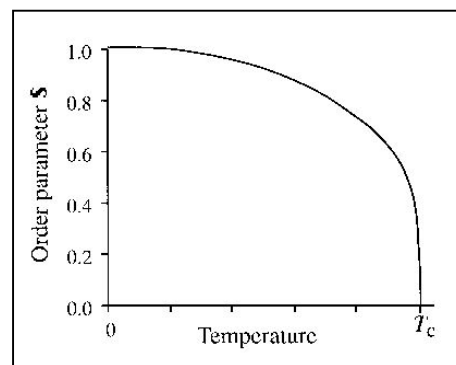


Abb. 2-15: Verhalten des Fernordnungsparameters  $S(T)$ , aus PUTNIS, 1992.

senübergangstemperatur  $T_C$  fällt  $S$  steil gegen Null ab, bei  $T_C$  erreicht er Null, was einer statistischen Verteilung entspricht. Im Falle des hier beobachteten Übergangs wurde offenbar noch keine vollständige Unordnung erreicht, denn es werden sowohl noch Satelliten als auch c-Reflexe beobachtet. Unklar bleibt allerdings, ob bereits das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wurde. Ist das der Fall, dann liegt der hier untersuchte Zustand mit der Temperatur  $1250\text{ °C}$  noch unterhalb von  $T_C$  (also  $T_{3,\beta\text{-Eukryptit}}$ ). Würde sich herausstellen, dass vollständige Unordnung zu erzielen wäre, d.h. dass Satelliten und c-Reflexe verschwinden, dann wäre  $T_3 \leq 1250\text{ °C}$ .

Um die Umwandlungstemperatur  $T_3$  genauer zu bestimmen, als das mit der Angabe „oberhalb von  $1150\text{ °C}$ “ geschieht, müssten zeitaufwendige, temperaturabhängige Versuche unternommen werden, in denen bei jeder Temperatur in der Umgebung von  $T_3$  das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt wird. Die Proben müssten jeweils so lange getempert werden, bis keine Veränderungen des Beugungsbildes mehr zu beobachten sind. Unter diesen Gleichgewichtsbedingungen könnten die Entwicklung der a- und c-Reflexe mit der Temperatur als Maß für den Ordnungsparameter  $S$  herangezogen werden.

Auch könnte auf diesem Wege möglicherweise der Charakter der Umwandlung geklärt werden. Ordnungs-/Unordnungsübergänge können 1. oder 2. Ordnung sein. Für beide Fälle sind in Abb. 2-16 typische  $G(S)$ -Kurven, d.h. die Abhängigkeit der Gibbs'schen Freien Enthalpie  $G$  vom Ordnungsparameter  $S$ .  $G(S)$  weist beim Übergang 1. Ordnung über einen gewissen Temperaturbereich unterhalb  $T_C$  zwischen  $S(G=0)$  und  $S(G=\text{Min})$  ein relatives Maximum mit positiven  $G$ -Werten auf, das einer zu überschreitenden Energieschwelle für die Umwandlung gleichkommt. Beim Übergang 2. Ordnung existiert dagegen kein solcher Bereich.

Im oben vorgeschlagenen Experiment sollte sich dieser Sachverhalt wie folgt äußern: Geht man von geordneten Proben aus und nähert sich der Umwandlung von unten, dann werden sich  $S$  und die assoziierten a- und c-Reflexe im Falle 1. Ordnung bei  $T < T_C$  nur wenig ändern, da sich das absolute Minimum nur

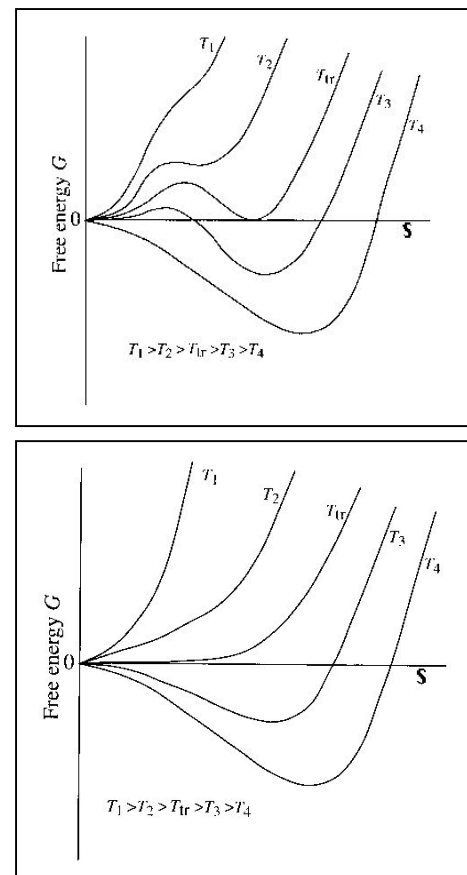


Abb. 2-16: Gibbs'sche Freie Enthalpie  $G$  abhängig vom Fernordnungsparameter  $S$ . **Oben:** Für einen Übergang 1. Ordnung. **Unten:** Für einen Übergang 2. Ordnung. Aus PUTNIS, 1992.

langsam verlagert. Ist  $T_C$  hinreichend weit überschritten wird sich eine dramatische Änderung einstellen, da  $\delta G/\delta S$  einen Sprung aufweist. Beim Abkühlen wird sich eine Hysterese zeigen, der Übergang tritt im thermodynamischen Gleichgewicht bei niedrigeren Temperaturen auf.

Im Falle zweiter Ordnung sollte zum einen im thermodynamischen Gleichgewicht keine Hysterese auftreten und außerdem sollten die a- und c-Reflexe kontinuierlich verschwinden bzw. wieder auftauchen. Problematisch bei der Diagnose dieser Art Übergang ist die Tatsache, dass Ordnungs-/Unordnungsübergänge, bei denen Platzwechsel verschiedener Atomsorten erforderlich sind, diffusionskontrolliert sind. Da die Diffusionsraten temperaturabhängig sind, ist es in solchen Fällen selbst beim Übergang zweiter Ordnung möglich, dass metastabile Zustände eingefroren werden, wenn die Probe hinreichend schnell abgekühlt wird. Das Einfrieren des metastabilen Zustandes infolge schwindender Diffusionsraten ist daher von einem Einfrieren mit Hysterese im Falle 1. Ordnung nicht zu unterscheiden.

Eine Zuordnung wird sich daher im Wesentlichen auf das Verhalten beim Aufheizen geordneter Proben stützen müssen. Der nicht überschaubare, durch die Gleichgewichtsanforderung wahrscheinlich sehr große Zeitaufwand lässt den möglichen Erfolg solcher Experimente und daher ihre praktische Durchführung jedoch als fragwürdig erscheinen.

### 2.3.3 Zusammenfassung der Untersuchung der T<sub>3</sub>-Umwandlung

Die bisher gefundenen Merkmale der Umwandlung oberhalb  $T_3 \approx 1150 \text{ °C}$  sollen hier noch einmal zusammengefasst werden, da dieser Vorgang von entscheidender Bedeutung für das Verhalten von  $\beta$ -Eukryptit-Proben bei niedrigeren Temperaturen ist.

1. Nach der TG-Messung findet keine Gewichtszu- oder -abnahme statt. Die Probe wird chemisch also nicht verändert.
2. Auch der strukturelle Umbau findet nur in sehr begrenztem Maße statt, da das Raumtemperaturbeugungsbild nur hinsichtlich der a-Reflexe und nach TSCHERRY UND LAVES (1970) möglicherweise auch bezüglich der c-Reflexe verändert wird. D.h. die durch die a-Reflexe (und ggf. c-Reflexe) gekennzeichnete Überstruktur geht verloren, aber die mittlere Struktur bleibt weitgehend erhalten.
3. DTA und Temperversuche belegen, dass die Umwandlung bei so hohen Temperaturen und so langsam stattfindet, dass atomare Platzwechselforgänge denkbar erscheinen.
4. Die Umwandlung ist irreversibel, was in diesem Zusammenhang so interpretiert werden kann, dass die thermische Energie bei genügend hohen Temperaturen Unordnung begünstigt, und bei niedrigeren Temperaturen nicht mehr ausreicht,

um sie rückgängig zu machen und den thermodynamisch begünstigten geordneten Zustand wiederherzustellen.

Alle genannten Eigenschaften sind mit der Vorstellung vereinbar, dass ein Si-/Al-Ordnungs-/Unordnungsübergang stattfindet. Die Si-/Al-Ordnung wäre dann im Einklang mit dem  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell der ausschlaggebende Faktor, der die physikalischen Eigenschaften des  $\beta$ -Eukryptits bestimmt. Eine weitere Überprüfung des  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodells bestünde darin, die auf den Gitterkonstanten beruhenden a/c-Verhältnisse für die thermisch veränderten Proben im Vergleich zu den geordneten Proben zu ermitteln. Dies konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit infolge des für Einkristalluntersuchungen beträchtlichen experimentellen Aufwandes nicht mehr durchgeführt werden.

Eine direkte Messung des Si-/Al-Ordnungsgrades ist nach den Ausführungen in Abschnitt 1.4.6.7 leider schwierig, aber anhand der Bindungsabstände in den (Si,Al) $O_4$ -Tetraedern bestimmbar. Der hierfür erforderliche messtechnische Aufwand und darauf beruhende Strukturanalysen konnten für die getemperten Proben im Rahmen dieser Arbeit leider ebenfalls nicht mehr durchgeführt werden, bleiben aber eine lohnenswerte Aufgabe.

## 2.4 Die Phasenübergänge bei $T_0$ , $T_1$ und $T_2$

Für die Proben Euc6, Euc37C und K7 wurde nicht nur das in Abschnitt 2.1 diskutierte, temperaturabhängige Verhalten der Gitterkonstanten untersucht, sondern auch die in Abschnitt 1.4.4 vorgestellten Phasenumwandlungen. Die in Abschnitt 2.1 vorgestellten Beobachtungen führten zu folgenden Fragestellungen, die hier mit Hilfe diffraktometrischer Untersuchungen u.a. aufgeklärt werden sollen:

1. Zeigen sich auch in weiteren temperaturabhängig erfassten Größen Ausheilungsphänomene? → Abschnitt 2.4.4
2. Sind die Beugungsbilder von Euc6, Euc37C und K7 bei Temperaturen mit gleichem a/c-Verhältnis gleich? D.h. wie weit geht die Korrespondenz zwischen strukturellem Zustand und temperaturabhängigem Verhalten? → Abschnitt 2.4.3.
3. Sind neben den Gitterparametern auch die Umwandlungstemperaturen für Euc37C und K7 intermediär? Im Detail: Korrespondieren mit dem bei Raumtemperatur geringfügig, aber signifikant niedrigeren a/c-Verhältnis von K7 gegenüber Euc37C auch signifikant höhere Umwandlungstemperaturen? → Abschnitt 2.4.7
4. Für Euc37C wurde bei 334(34) °C ein Minimum in der V(T)-Kurve registriert. Wird in diesem Temperaturbereich auch eine Phasenumwandlung beobachtet? Wenn ja, dann welche? → Abschnitt 2.4.7

Darüber hinaus bietet sich ein Abgleich der Ergebnisse mit den in Abschnitt 1.4.4 aus der Literatur zitierten Untersuchungen von  $\beta$ -Eukryptiten und anderen Analysen modulierter Strukturen an.

5. Ist die Phasenabfolge identisch mit derjenigen aus PRESS ET AL., 1980? → Abschnitt 2.4.7.3.
6. Sind die temperaturabhängig zu untersuchenden Größen Intensität I, Abstand q der Satelliten von den a-Reflexpositionen und die Volle Halbhöhenbreite FWHM vergleichbar? → Abschnitt 2.4.7.3.
7. Welche Schlussfolgerungen lassen sich aus dem Vergleich mit ähnlichen Phasenabfolgen bei anderen Substanzen ziehen? → Abschnitt 2.4.7.4.

Zur Untersuchung dieser Fragen wurden temperaturabhängig die Beugungsprofile von Reflexen gemessen, die infolge der erwarteten Phasenübergänge auftreten bzw. verschwinden. Die Größen Intensität I und Volle Halbhöhenbreite FWHM für verschiedene Reflextypen sowie der Abstand q der Satelliten von den a-Reflexpositionen wurden aus *q-Scans* ermittelt, die bei jeder Temperatur durchgeführt wurden. In einem q-Scan wird schrittweise die Intensität entlang definierter reziproker Gittergeraden abgetastet. Das Verfahren wird in Kap. 4 detaillierter beschrieben, da es dort zu einer speziellen Variante, dem *axialen q-Scan*, weiterentwickelt wird, die zur Gewinnung eines vollständigen Datensatzes der modulierten Phase dient.

### 2.4.1 Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

In Experimenten mit  $\beta$ -Eukryptit-Proben überlagern sich die Effekte durch die Ausheilung juveniler Proben mit reversiblen Prozessen, wodurch die Diskussion und die Trennung sehr verschiedener Phänomene erforderlich wird. In jeder Probe traten zwar prinzipiell die gleichen Phänomene auf, doch sind sie in unterschiedlichem Maße ausgeprägt, so dass auf eine relativ breite Auseinandersetzung nicht verzichtet werden kann. Um den Blick darauf von vorneherein zu erleichtern, werden hier ausnahmsweise die wichtigsten Beobachtungen und Schlussfolgerungen vorangestellt.

1. Ausheilung/ Irreversible Prozesse:
  - Die Intensitäten aller drei untersuchten Reflexklassen – Satelliten, a- und c-Reflexe – sind von Ausheilungsprozessen betroffen. Sie sind im juvenilen Zustand höher als nach der Ausheilung. Nach einer Temperaturerhöhung auf 300 bis 400 °C fallen sie auf ihren Gleichgewichtswert. Unter Gleichgewicht ist hier nicht das absolute thermodynamische Minimum zu verstehen, denn dann müsste  $\alpha$ -

Eukryptit entstehen, sondern das relative Minimum des kinetisch metastabilen  $\beta$ -Eukryptits.

- Unterschiede im Ausheilungsverhalten bestehen im Zeit- und Temperaturbedarf. Zu beachten ist, dass nicht jeweils die gleichen Reflexe für den Vergleich herangezogen werden konnten, verschieden indizierte Reflexe können daher verschieden stark von den strukturellen Änderungen während der Ausheilung betroffen sein.
- Für die a-Reflexe werden auch bezüglich der Reflexbreiten Ausheilungserscheinungen beobachtet. Nach der Ausheilung sind die Reflexe schmaler, was darauf schließen lässt, dass die Fernordnung der Überstruktur durch die auszuheilenden Gitterstörungen verringert ist.
- Die Breiten der Satellitenreflexe bleiben von der Ausheilung unberührt. Die weiter unten angeführte geringere Fernordnung der modulierten Struktur hat also andere Ursachen als die ausheilbaren Störungen der juvenilen Struktur.

## 2. Reversible Prozesse:

- Die Übergangstemperatur  $T_0$ , bei der die a-Reflexe verschwinden bzw. wieder auftauchen, wird durch die Ausheilung nicht verändert. Darüber hinaus sind sie mit keiner messbaren Hysterese behaftet.
- Gleiches gilt für das Verschwinden bzw. das Erscheinen der Satellitenreflexe.
- Die Grenzen  $T_1$  und  $T_2$  des Stabilitätsfeldes der modulierten Struktur lassen sich aus den untersuchten Parametern Intensität, Breite oder q-Wert nicht scharf bestimmen. Die Satelliten sind bereits oberhalb ihres vermuteten Verschwindens bei  $T_2$  nicht mehr von der Basis des a-Reflexes zu separieren.  $T_1$  konnte nicht beobachtet werden, da nicht der zu erwartende  $I(T)$ -Verlauf beobachtet wird und daher die Unterscheidung zwischen Vorläufererscheinungen und Phasenübergang nicht durchzuführen ist.
- Folglich ist offen, was  $T_1$  und  $T_2$  eigentlich repräsentieren, da die modulierte Struktur in den vorliegenden Proben keine Fernordnung erreicht.
- Die Beziehung zwischen Hoch- und Tiefphase des  $\beta$ -Eukryptits erfüllt das für die Anwendung der Landautheorie erforderliche Kriterium der Gruppe-Untergruppe-Beziehung. Passt man demzufolge die empirische Funktion  $\alpha(T_0-T)^{2\beta}$  an die  $I(T)$ -Verläufe der a-Reflexe an, nimmt  $\beta$  Werte um 0.1 an. Für einen kontinuierlichen Phasenübergang sind Werte im Bereich von 0.25 (trikritisch) bis 0.5 (2. Ordnung) erforderlich. Der Phasenübergang bei  $T_0$  ist daher wahrscheinlich 1. Ordnung. Diese Einschätzung ergibt sich vor allem auch die Beobachtung, dass die modulierte und die Überstruktur über einen großen Temperaturbereich koe-



xistieren, was nur durch Prozesse von Keimbildung und Wachstum zu verstehen ist, die Übergänge 1. Ordnung kennzeichnen.

- Der Abstand der Satelliten zur Position des jeweiligen a-Reflexes verringert sich bis zu ihrem Verschwinden kontinuierlich.
- Ob bis zum Verschwinden der Satelliten bei T<sub>2</sub> auch die Breiten kontinuierlich kleiner werden, ist aus den vorliegenden Daten nicht eindeutig zu bestimmen.
- In keinem Falle erreichen die Satellitenreflexe die geringen Reflexbreiten der benachbarten c- oder a-Reflexe. Die modulierte Struktur erreicht also nicht den Grad der Fernordnung der mittleren Struktur.

Die Merkmale der Ausheilungserscheinungen werden in 2.4.5 zusammengefasst. Eine Interpretation wird hier nicht unternommen, da die irreversiblen Prozesse nicht im Zentrum des Interesses dieser Arbeit stehen. Bedeutend ist an ihnen nur, dass sie in jeder untersuchten Probe vorhanden waren. Insbesondere gilt dies auch für die Probe Euc37C, die bei den Untersuchungen der Gitterkonstanten in Abschnitt 2.1 keine irreversiblen Prozesse offenbarte. Will man die reversiblen Phänomene im  $\beta$ -Eukryptit untersuchen, leitet sich daraus die Maxime ab, dass jede  $\beta$ -Eukryptit-Probe vor weiteren Untersuchungen thermisch ausgeheilt werden muss. Die Temperatur, bei der die interessierenden Messungen durchgeführt werden sollen, sollte dabei deutlich überschritten werden.

Eine Interpretation der reversiblen Phänomene erfolgt im Rahmen des Abgleichs der vorliegenden Ergebnisse mit denen von PRESS ET AL. (1980) für  $\beta$ -Eukryptit und Analysen an anderen Phasen in Abschnitt 2.4.7.

## 2.4.2 Zur Extraktion der untersuchten Parameter aus q-Scans

In Abschnitt 2.4.1 sind bereits q-Scans gezeigt worden, die Teil einer Reihe temperaturabhängiger Messungen waren. In Abb. 2-17 ist für die Probe K7 ein typischer q-Scan um den a-Reflex (1 1 3) herum dargestellt, um zu demonstrieren, welche Größen einem solchen Scan entnommen werden können. Gegen die schwarz eingezeichneten Datenpunkte wurden mit Hilfe der *least squares*-Methode die Parameter einer Funktion optimiert, die aus der Summe von fünf Pseudo-Voigt-Funktionen und einer Geraden besteht. Details zur Methode und den verwendeten Funktionen finden sich in Kap. 3. Hier seien nur einige Charakteristika erwähnt:

Die Pseudo-Voigt-Funktion ist eine lineare Kombination der Lorentz- mit der Gaußfunktion und dient zur Anpassung der Reflexe. Verfeinerbare Parameter sind die Reflexposition  $x$ , die Fläche  $A$ , die Breite  $w$  und der „Mischungsparameter“  $\gamma$  für den Gauß-/Lorentz-Anteil, der die Form des Profils beschreibt. Die Funktion wurde in der auch in der Rietveld-

methode üblichen, normierten Form verwendet. Daher entspricht die Fläche unter der Kurve bei  $A = 1$  der Einheitsfläche, wodurch  $A$  das Integral unter dem Reflexprofil repräsentiert, und die Breite  $w$  entspricht der vollen Halbhöhenbreite FWHM oder *full width at half maximum*. Die Gerade dient zur linearen Anpassung der Untergrundstreuung. Verfeinerbar sind die

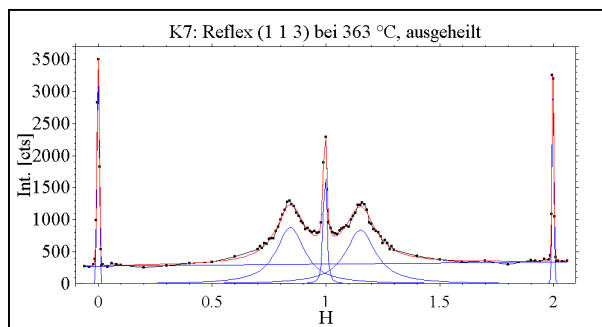


Abb. 2-17: Q-Scan um den Reflex (1 1 3) von K7 bei 363 °C.  
**Schwarz:** Messdaten. **Rot:** Angepasste Funktion = Summe aus fünf Pseudo-Voigt-Funktionen und einer Geraden. **Blau:** Darstellungen der sechs Einzelfunktionen auf der Basislinie bei  $y = 0$ .

„Konstante“  $y_0$  und die Steigung  $y_1$ .

Im abgebildeten Beispiel zeigt sich, dass im Reflextriolett, das vom a-Reflex und den beiden Satelliten gebildet wird, starke Überlappungen auftreten. Die Parameter dieser Reflexe sind daher nicht so präzise zu bestimmen wie diejenigen der c-Reflexe bei  $H = 0$  und  $H = 2$ . Das äußert sich für die ersteren in höheren Standardabweichungen, die im Verfeinerungsprozess aus den Diagonalgliedern der inversen Matrix resultieren. Neben einer hinreichenden Präzision wird in Kap. 3 jedoch eine hohe Zuverlässigkeit der Parameterbestimmung belegt.

Die Parameter, die gegen temperaturabhängig gemessene Daten wie in Abb. 2-17 verfeinert wurden, werden in den folgenden Abschnitten temperaturabhängig diskutiert. Die Daten für Euc6 sind leider erst ab ca. 200 °C im ersten Aufheizvorgang zu berücksichtigen, da erst nach einigen Messungen ein geeignetes Verfahren gefunden wurde, mit dem sinnvolle Messdaten zu erzielen waren. Näheres hierzu findet sich ebenfalls in Kap. 3 sowie in Kap. 4. Insbesondere stehen daher für Euc6 die Scans nicht zur Verfügung, die anfänglich im juvenilen Zustand angefertigt wurden. Für Euc37C und K7 sind dagegen alle durchgeführten Scans verwendbar. Die Scans an K7 wurden bereits als „axiale q-Scans“ ausgeführt (Kap. 4).

### 2.4.3 Die Beugungsbilder von Euc6, Euc37C und K7 bei gleichem a/c-Verhältnis

Die oben aufgeworfene Frage, ob sich die Beugungsbilder der drei Proben bei gleichem a/c-Verhältnis entsprechen, kann mit Hilfe der genannten q-Scans beantwortet werden. In Tab. 2-1 (S. 57) wurden für die drei Kristalle die zu zwei a/c-Verhältnissen korrespondierenden Temperaturen ermittelt. Bei diesen Temperaturen sind also für die drei Proben gleichartige Beugungsbilder zu erwarten. Aus den Reihen von temperaturabhängigen q-Scans der Proben wurden für beide a/c-Verhältnisse diejenigen q-Scans herausgesucht, die bei der nächstliegenden Temperatur aufgezeichnet wurden. Aufgrund der Tatsache, dass zumindest

Euc6 und Euc37C sich zu Beginn der Experimente jeweils in einem juvenilen, metastabilen Zustand befanden (vgl. 2.1 und 2.2), kommen hier nur q-Scans in Betracht, die nach dem Ausheilungsprozess aufgezeichnet wurden.

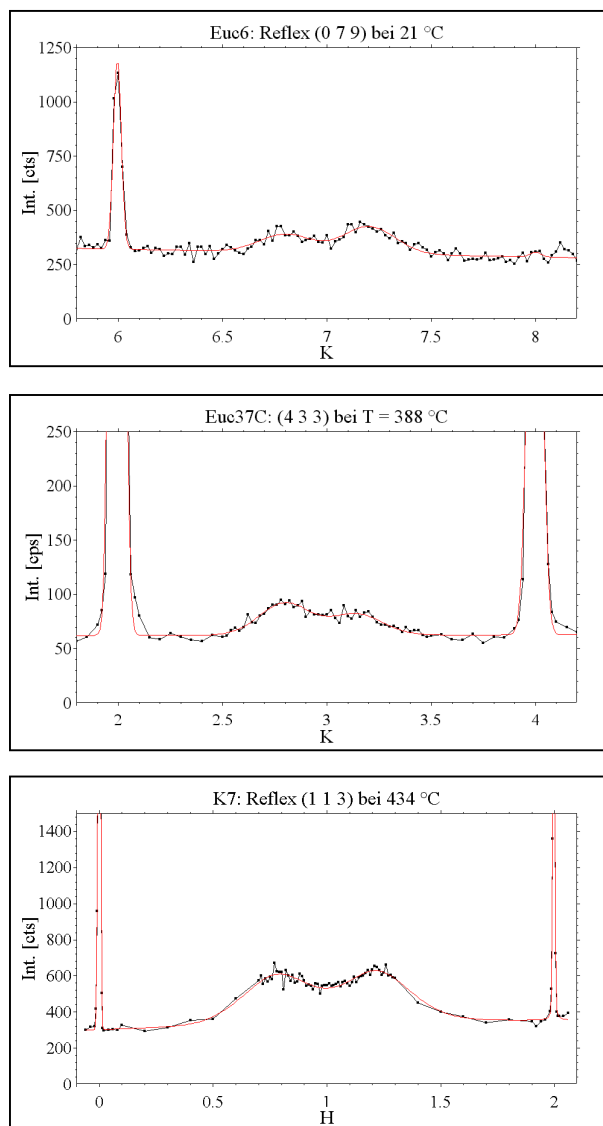


Abb. 2-18: Beugungsprofile der Proben Euc6, Euc37C und K7 in der Umgebung eines a-Reflexes bei Temperaturen, die mit  $a/c \approx 0.9487$  korrespondieren. Untergrund auf ca. 25 % der Diagrammhöhe skaliert. **Schwarz** = Datenpunkte. Die **roten** Kurven sind berechnete Kurven aus einer *least squares*-Anpassung von vier Pseudo-Voigt-Funktionen an die Reflexe und einer Geraden an den Untergrund. Sie dienen hier der Führung des Auges. **Oben**: (0 7 9) von Euc6, abgetastet parallel K bei 21 °C. **Mitte**: (4 3 3) von Euc37C, K abgetastet bei 388 °C. **Unten**: (1 1 3) von K7, H abgetastet bei nominal 452 °C.

In Abb. 2-18 ist von jeder Probe ein q-Scan im ausgeheilten Zustand und bei einer Temperatur wiedergegeben, bei der der Kristall ein  $a/c$ -Verhältnis von ca. 0.9487 aufwies. Die Auswahl der bei der Messung untersuchten a-Reflexe erfolgte leider nicht mit Blick auf eine spätere Vergleichbarkeit, so dass Reflexe mit unterschiedlichen Indizes und Intensitäten für den Vergleich herangezogen werden müssen. Da die interessierenden Phasenübergänge jedoch durch jeden hinreichend starken a-Reflex in gleicher Weise beobachtet werden können und es hier

nicht auf die absoluten Zählraten, sondern nur auf das Beugungsprofil ankommt, ist das nicht weiter störend. Wie in Abschnitt 3.3 nachgewiesen wird, sind die Reflexbreiten allerdings beugungswinkelabhängig, was sich hier besonders stark auf die normal breiten c-Reflexe auswirkt.

Das gegebene  $a/c$ -Verhältnis von 0.9487 wurde bei allen drei Kristallen in einem Zustand beobachtet, der oberhalb von T<sub>0</sub> vorliegt, also oberhalb des Verschwindens der a-Reflexe. Im Falle von Euc6 wurde hierfür eine Temperatur von 21 °C ermittelt, für Euc37C 387 °C und für K7 eine korrigierte Temperatur von 422 °C. Wie Abb. 2-18 zu entnehmen ist, sind die Beugungsprofile  $I(\mathbf{h})$  für alle drei Proben nahe dieser Temperaturen sehr ähnlich:

Es werden keine Intensitäten an den Positionen der a-Reflexe beobachtet. Die Satellitenreflexe sind gegenüber den c-Reflexen (jeweils rechts und links bei geraden H- bzw. K-Werten zu sehen) deutlich verbreitert. Während die c-Reflexe das sogenannte Normalprofil mit einer positiven Beugungswinkelabhängigkeit repräsentieren, sind die Satelliten probenbedingt verbreitert und zeigen eine negative Korrelation mit dem Beugungswinkel (vgl. detaillierte Untersuchung in Abschnitt 3.3). Die Halbhöhenbreiten FWHM der Satelliten betragen bezüglich des jeweiligen Indexes H bzw. K 0.30(3) für Euc6, 0.29(1) für Euc37C und 0.31(3) für K7. Da die Beugungswinkelabhängigkeit der FWHM hier noch nicht näher diskutiert werden soll, genügt die Feststellung, dass sie in der gleichen Größenordnung sind und dadurch ähnliches Verhalten dokumentieren.

Die mittleren Abstände  $q$  der Satellitenpositionen von der Position des jeweiligen a-

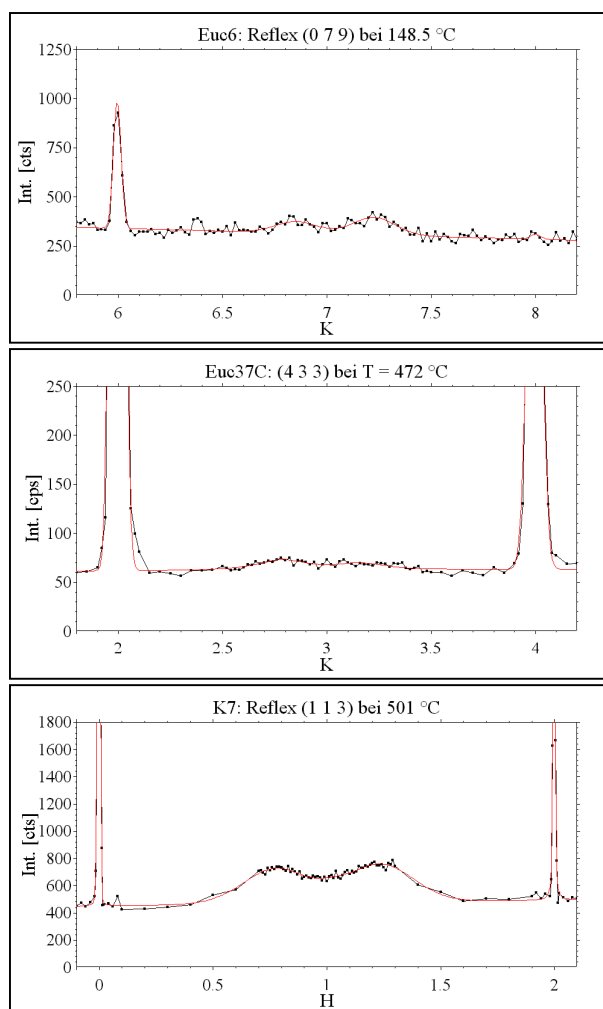


Abb. 2-19: Beugungsprofile der Proben Euc6, Euc37C und K7 in der Umgebung eines a-Reflexes bei Temperaturen, die mit  $a/c \approx 0.9508$  korrespondieren. Darstellung wie in Abb. 2-18.

Reflexes betragen für Euc6 0.20(2), für Euc37C 0.17(5) und für K7 0.219(9). Auch diese Werte stimmen innerhalb ihrer Standardabweichungen überein. In erster Näherung ist daher der Schluss berechtigt, dass alle drei Kristalle sich in einem ähnlichen strukturellen Zustand befinden. Daher wird die im  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell zu Grunde gelegte Analogie der Wirkungen von Temperatur und Ordnungsgrad sowohl durch die a/c-Verhältnisse als auch durch das Beugungsbild belegt.

Für das a/c-Verhältnis von 0.9508 wurden in Tab. 2-1 die korrespondierenden Proben temperaturen 136 °C (Euc6), 461 °C (Euc37C) und 506 °C (K7) ermittelt. Für diese Scans waren die zu verfeinernden Parameter Position und Breite für die Satellitenreflexe nur noch teilweise sinnvoll zu bestimmen. Da die für Euc6 und Euc37C ausgewählten Reflexe deutlich schwächer waren als der für K7 abgetastete Bereich um

(1 1 3), sind erstere hier bereits zu schwach, um noch deutlich aus dem Untergrund hervorzutreten.

Die Werte für die Reflexbreiten der Satelliten, 0.24(3) für Euc6, 0.3(4) für Euc37C und 0.34(7) für K7, sind daher nur noch teilweise signifikant. Trotzdem stimmen immerhin die beiden signifikanteren Werte noch relativ gut überein. Auch bei den q-Werten, 0.18(2) für Euc6, 0.19(14) für Euc37C und 0.23(2) für K7, ist derjenige von Euc37C nicht mehr signifikant. Diejenigen für Euc6 und K7 stimmen im Gegensatz zu den obigen Werten für das kleinere a/c-Verhältnis nicht innerhalb einer Standardabweichung überein.

Möglicherweise deutet sich hier an, dass erneut eine Grenze der Analogie von temperaturabhängigem und Ordnungsgrad-abhängigem Verhalten erreicht ist. Aufgrund der hohen Standardabweichungen von 10 % liegen die Werte allerdings innerhalb eines Fehlers von  $2\sigma$ , so dass die Aussage als nicht gut belegt erscheint.

In erster Näherung zeigen die hier vorgestellten Untersuchungen also eine qualitative Ähnlichkeit des Verhaltens verschieden geordneter Proben, wenn man die Temperaturskalen um die Beträge gegeneinander verschiebt, die sich aus der Korrelation von a/c-Verhältnissen mit den zugehörigen Temperaturen der einzelnen ergeben.

Neben der Betrachtung der Satellitenreflexe ist eine zweite Beobachtung bemerkenswert: In den Diagrammen für Euc6 in Abb. 2-18 und Abb. 2-19 (jeweils oben) zeigt sich, dass auch der c-Reflex (0 6 9) bei  $K = 6$  bei der höheren Temperatur eine viel geringere Intensität hat. In den temperaturabhängigen Untersuchungen im folgenden Abschnitt werden daher neben den Satellitenreflexen auch die c-Reflexe genauer betrachtet.

#### 2.4.4 Experimentelle Befunde in den temperaturabhängigen Messungen

In den Abbildungen dieses Abschnittes werden für die drei Proben Euc6, Euc37C und K7 die Verhaltensweisen der Parameter Intensität I, Breite FWHM und im Falle der Satelliten die Position q gezeigt, die gemäß Abschnitt 2.4.2 aus temperaturabhängigen q-Scans extrahiert wurden. Zwischen dem Messzyklus für Euc6, dem von Euc37C und dem von K7 sind in dieser Reihenfolge jeweils lange Zeiträume verstrichen. In der Zwischenzeit wurde die Messtechnik stark verbessert (Kap. 4) und verschiedene Probleme, die den ersten bzw. den zweiten Messzyklus noch belasteten, wurden z.T. erst bei K7 beseitigt. Daher liegen für die q-Scans im Falle von K7 die qualitativ hochwertigsten Ergebnisse vor, obwohl Euc37C zuvor die zuverlässigsten Daten für die Analysen der Gitterkonstanten lieferte.

##### 2.4.4.1 Intensitätsdiagramme

Für K7 sind in Abb. 2-20 die Intensitäten eines der beiden c-Reflexe, des a-Reflexes und eines der beiden Satelliten temperaturabhängig aufgetragen. Die schwarzen Messpunkte wurden während der ersten Aufheizphase erfasst, die roten zu späteren Zeitpunkten. Im „roten Bereich“ wurde die Probe zweimal aufgrund messtechnischer Probleme rasch auf Raumtem-

peratur abgekühlt. Bei einem der beiden Male verschob sich gemäß der diesbezüglichen Diskussion in Abschnitt 2.1 die Temperaturskala um  $-18$  K. Daher wurde für die ersten 19 Messpunkte oberhalb von Raumtemperatur eine entsprechende Verschiebung von  $T$  vorgenommen.

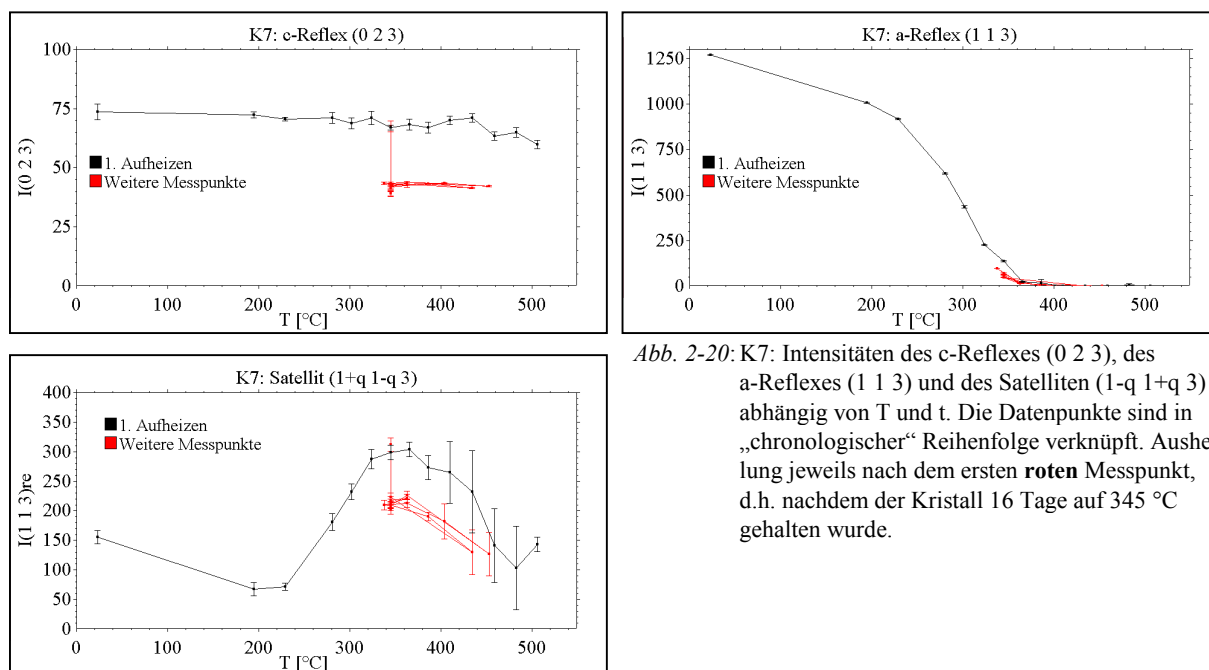


Abb. 2-20: K7: Intensitäten des c-Reflexes (0 2 3), des a-Reflexes (1 1 3) und des Satelliten (1-q 1+q 3) abhängig von  $T$  und  $t$ . Die Datenpunkte sind in „chronologischer“ Reihenfolge verknüpft. Ausheilung jeweils nach dem ersten roten Messpunkt, d.h. nachdem der Kristall 16 Tage auf 345  $^{\circ}\text{C}$  gehalten wurde.

Bei 345  $^{\circ}\text{C}$  reißt in den roten Kurven jeweils ein Datenpunkt aus, der sich dagegen gut in die erste Aufheizserie (schwarze Punkte) einreicht. Zwischen diesem und dem nachfolgenden Messpunkt sind 16 Tage bei 345  $^{\circ}\text{C}$  verstrichen, in denen die Probe offenbar langsam ausheilte. Aus der guten Reproduzierbarkeit der nachfolgenden Messpunkte bei dieser Temperatur resultiert, dass die Ausheilung in diesen 16 Tagen annähernd vollständig erfolgte. Der Zeitpunkt dieser Ausheilungserscheinungen liegt zeitlich später als der, der in den Messungen der Gitterkonstanten beobachtet wurde. Ohne dies tiefergehend zu interpretieren sei hier vermerkt, dass die Ausheilung offenbar in mehreren Etappen erfolgen kann.

Der Befund heißt aber auch, dass nur die Messungen nach diesem Zeitpunkt zuverlässig sind. Das trifft für die K7-Daten zu, die in den nachfolgenden Kapiteln analysiert werden. Da es sich hinsichtlich der modulierten Struktur um die einzigen Daten handelt, die mit Hilfe sogenannter „axialer q-Scans“ gewonnen wurden (vgl. Kap. 4), ist dies ein wichtiger Befund.

Darüber hinaus deutet sich im  $I(T)$ -Verlauf des a- und des Satellitenreflexes an, dass durch die Ausheilungsvorgänge zwar die Intensitäten verringert wurden, aber die Temperaturen für  $T_0$  beim a-Reflex und das Intensitätsmaximum beim Satellitenreflex nicht davon berührt sind.

Auch die Intensitäten der Probe Euc37C in Abb. 2-21 zeigen überraschenderweise Ausheilungserscheinungen, während die Untersuchung der Gitterkonstanten für diesen Kristall nicht den geringsten Hinweis darauf lieferte (Abschnitt 2.1). Da der für diesen Kristall untersuchte a-Reflex (4 3 3) nicht so stark ist, und die „normalen“ Reflexe wie z.B. der

c-Reflex (4 2 3) und der a-Reflex (4 3 3) aufnahmetechnisch bedingt wesentlich breiter sind als im obigen Beispiel, haben die ermittelten Parameter jedoch eine viel geringere Präzision als die für K7 bestimmten Werte.

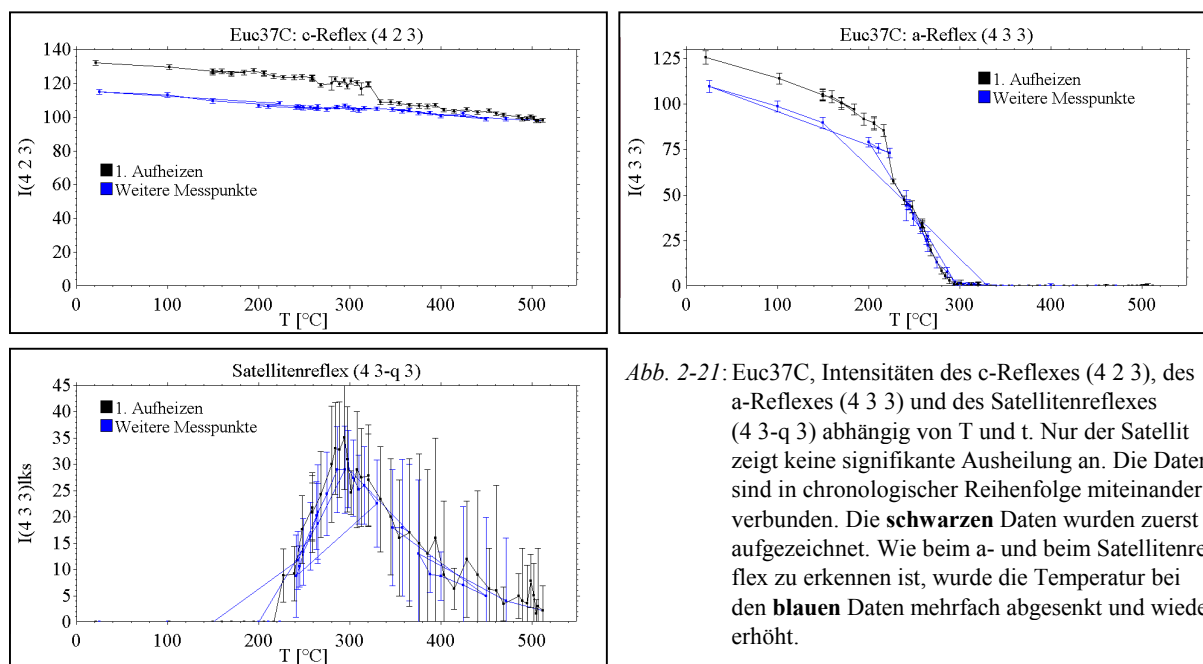


Abb. 2-21: Euc37C, Intensitäten des c-Reflexes (4 2 3), des a-Reflexes (4 3 3) und des Satellitenreflexes (4 3-q 3) abhängig von T und t. Nur der Satellit zeigt keine signifikante Ausheilung an. Die Daten sind in chronologischer Reihenfolge miteinander verbunden. Die **schwarzen** Daten wurden zuerst aufgezeichnet. Wie beim a- und beim Satellitenreflex zu erkennen ist, wurde die Temperatur bei den **blauen** Daten mehrfach abgesenkt und wieder erhöht.

Beim c- und beim a-Reflex ist ein klarer, ausheilungsbedingter Sprung in den Intensitäten zu beobachten. Anhand der mit größeren Standardabweichungen behafteten Satellitenintensitäten ist dies nicht zu belegen. Die Daten für den a-Reflex zeigen den Sprung allerdings bei deutlich niedrigeren Temperaturen als diejenigen für den c-Reflex. Auch hier scheint sich die Ausheilung also in mehreren Etappen vollzogen zu haben.

Wie bei K7 sind auch die Daten für Euc37C zeitlich differenziert eingezeichnet. Die schwarzen Datenpunkte wurden beim ersten Heizvorgang aufgenommen. Aus den Verbindungslinien zwischen den danach erfassten blauen Datenpunkten kann entnommen werden, dass die Temperatur mehrfach über T<sub>0</sub> hinaus erhöht und abgesenkt wurde. Wie schon bei den K7-Daten zeigt sich auch hier kein Einfluss der Ausheilung auf die Übergangstemperatur T<sub>0</sub> in den Daten des a-Reflexes und auf den I(T)-Verlauf des Satellitenreflexes.

Beim mehrfachen Überstreichen von T<sub>0</sub> und im I(T)-Verlauf des Satelliten ist darüber hinaus keine Hysterese zu beobachten. Effekte eines Phasenüberganges 1. Ordnung sind also hierdurch nicht zu belegen. Während allerdings eine Hysterese in den I(T)-Kurven einen Übergang 1. Ordnung hinreichend belegen würde, kann dieser Übergangstyp durch das Fehlen solcher Effekte nicht ausgeschlossen werden. Eine eingehendere Diskussion dieser Frage wird daher vor dem Hintergrund der Landautheorie in Abschnitt 2.4.7 durchgeführt.

Der Kristall Euc6 zeigte im Bereich von Raumtemperatur bis zur maximal eingestellten Temperatur von ca. 470 °C keine Intensitäten an den Positionen der a-Reflexe. Daher werden in Abb. 2-22 nur die I(T)-Diagramme des c-Reflexes (0 6 9) und des Satellitenreflexes

(0 7-q 9) gezeigt. Für beide Reflexarten sind beim ersten Aufheizen höhere Intensitäten zu beobachten, als bei den nachfolgenden Datenpunkten, die bei fallenden Temperaturen gewonnen wurden. Da die c-Reflexe nicht von den Umwandlungen bei  $T_0$ ,  $T_1$  und  $T_2$  betroffen sind, handelt es sich bei ihnen um Ausheilungseffekte. Aufgrund der Parallelität des Verhaltens von c- und Satellitenreflex und aufgrund der Beobachtungen bei den anderen Kristallen wird außerdem gefolgert, dass es sich auch bei dem Satellitenreflex um eine Ausheilungserscheinung handelt. Da keine weiteren temperaturabhängigen Reproduzierbarkeitsmessungen durchgeführt wurden, ist dies jedoch nur eine begründete Annahme.

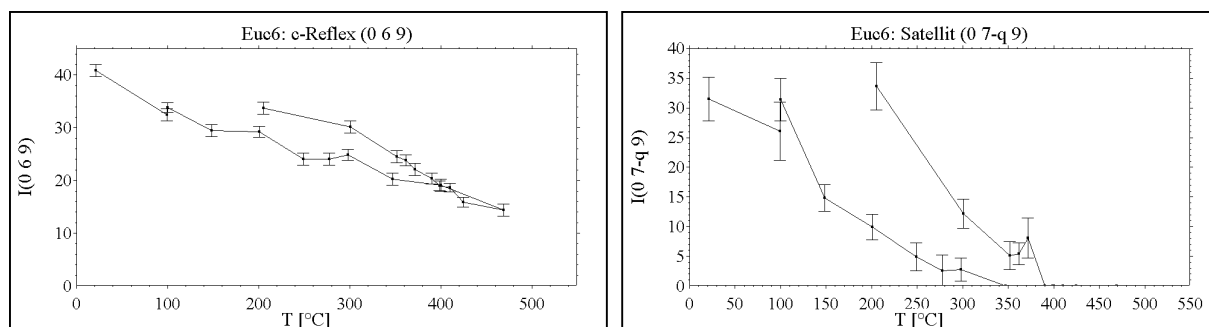


Abb. 2-22: Euc6 zeigt im  $I(T)$ -Verlauf des c-Reflexes (0 6 9) und des Satellitenreflexes (0 7-q 9) Ausheilungserscheinungen.

#### 2.4.4.2 $q(T)$ - und $w(T)$ -Diagramme

Die Positionen der Satellitenreflexe relativ zu denen der a-Reflexe werden mit Hilfe von  $\mathbf{q}$ -Vektoren bezüglich des reziproken Gitters beschrieben. Im Falle des  $\beta$ -Eukryptits treten die Vektoren  $\mathbf{q}_1 = \pm q \cdot \mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{q}_2 = \pm q \cdot \mathbf{b}^*$  und  $\mathbf{q}_3 = \pm q \cdot (\mathbf{a}^* - \mathbf{b}^*)$  auf, die durch die sechszählige Symmetrie des  $\beta$ -Eukryptits ineinander überführt werden können<sup>29</sup>. Wenn die skalare Größe  $q$  mit der Temperatur variiert, wird dies gemeinhin als Beleg dafür gesehen, dass die betreffende Phase bezüglich der mittleren Struktur, die sich aus den „normalen“ Reflexen bestimmen lässt, inkommensurabel moduliert ist. D.h., dass das Verhältnis  $M$  der Wellenlänge der zusätzlichen periodischen Überprägung relativ zu den Gitterperioden der mittleren Struktur irrationale Werte annimmt, die folglich nicht einem Bruch zweier ganzer Zahlen entspricht. Die reziproke Größe  $q$  nimmt dann ebenfalls irrationale Werte an.

Diese Argumentation setzt allerdings voraus, dass  $q(T)$  ein streng monotonen, kontinuierliches Verhalten zeigt. Da im Experiment immer ein statistischer Fehler die Präzision der Parameter einschränkt, ist jedoch nicht auszuschließen, dass  $q(T)$  in Wirklichkeit zwischen kommensurablen, also rationalen Werten springt. Nach einer zweiten Überlegung kann  $q(T)$

<sup>29</sup> Zu jedem a-Reflex wird immer nur eines der Satellitenpaare beobachtet. Die unterschiedlichen drei Paare treten an den symmetrisch äquivalenten Positionen auf.



auch den Mittelwert einer Verteilung rationaler Werte repräsentieren (vgl. BÖHM, 1983). Ein experimenteller Beweis für Inkommensurabilität ist daher kaum zu erbringen.

Zur Klärung des Charakters der Modulation gemäß der erstgenannten Vorstellung wurden die  $q(T)$ -Verläufe für die untersuchten Proben bestimmt. Zu jedem a-Reflex existieren im Stabilitätsbereich der modulierten Phase zwei Satellitenreflexe, deren Positionen entweder durch  $\pm q_1$ , durch  $\pm q_2$  oder durch  $\pm q_3$  gegeben sind (vgl. z.B. Abb. 2-17). Entsprechend sind für das Satellitenpaar die Werte  $+q$  und  $-q$  bezüglich der a-Reflexposition zu bestimmen, die sich aus den Satellitenpositionen  $q_2$  und  $q_1$  ergeben. Da der zwischen ihnen befindliche a-Reflex nur bis  $T_0$  vorhanden ist, wurde hier allerdings statt des Abstandes der Satelliten vom a-Reflex für alle Temperaturen das mittlere  $q = (q_2 - q_1)/2$ , also der halbe Abstand zwischen beiden Satellitenpositionen ermittelt. Dieser stimmte für die Temperaturen unterhalb  $T_0$  stets innerhalb der Standardabweichungen mit den jeweiligen Abständen zum a-Reflex überein.

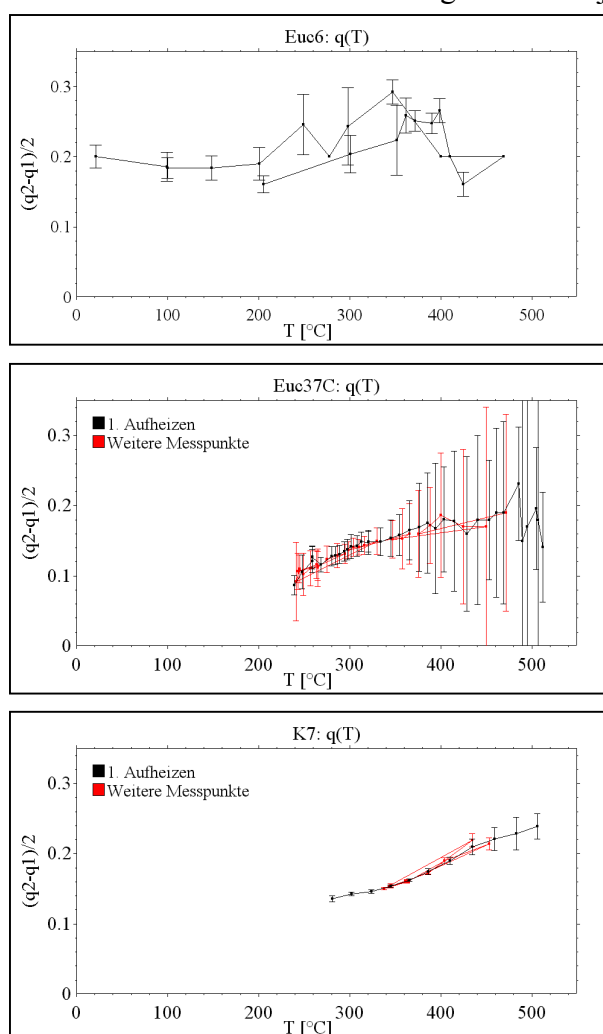


Abb. 2-23:  $q(T)$ -Diagramme für Euc6, Euc37C und K7. Es sind weder Ausheilungseffekte zu erkennen noch eine Hysterese. Die Streuung der Messpunkte von Euc37C ist deutlich kleiner als die Standardabweichungen. Euc37C und K7 belegen daher beide die Temperaturabhängigkeit von  $q$ .

Aus den  $q(T)$ -Verläufen in Abb. 2-23 geht hervor, dass  $q$  in den besser geordneten Proben Euc37C und K7 eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur zeigt. Obwohl die im *least squares*-Verfahren gewonnenen Standardabweichungen für die Euc37C-Daten sehr groß sind, belegt die geringe Streuung der aus mehreren Heiz- und Kühlzyklen stammenden Messpunkte auch hier die Signifikanz der Beobachtung. Im Sinne der obigen Definition handelt es sich daher um inkommensurabel modulierte Phasen. Die beobachtbaren  $q$ -Werte variieren dabei mit steigender Temperatur für K7 von 0.136(4) bis 0.24(2), für Euc37C von 0.09(1) bis 0.23(8). Das entspricht für K7 Modulationsperioden  $M$  von 7.4(2) bis 4.2(3) und für Euc37C von 11.5(1.8) bis 4.3(1.5). Während die Grenze bei der niedrigeren Temperatur

von der Auflösbarkeit der Satelliten abhängt und folglich nur sehr unsicher bestimmt werden konnte, befinden sich die Werte für die obere Temperatur in guter Übereinstimmung.

Für die Probe Euc6, bei der alle untersuchten Temperaturen oberhalb von  $T_0$  lagen, zeigt sich dagegen keine signifikante Temperaturabhängigkeit. Die hier erreichten Werte von 0.2 bis 0.3 entsprechen gut den Werten, die für die geordneteren Proben bei Temperaturen ermittelt wurden, die weit oberhalb von  $T_0$  liegen. Hierdurch kommt erneut die Analogie in den Wirkungen von Temperatur und Ordnungszustand im Sinne des  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodells zum Ausdruck.

Eine weitere wichtige Schlussfolgerung ergibt sich direkt aus den beobachteten  $q(T)$ -Verläufen von K7 und Euc37C: Die Daten, die nach dem Ausheilen der Proben aufgezeichnet wurden, liegen auf denselben Kurven wie die schwarz eingezeichneten Daten, die aus den  $q$ -Scans beim ersten Aufheizen aus dem juvenilen Zustand ermittelt wurden. Es gibt also weder eine Hysterese noch einen Einfluss der Ausheilung auf die Modulationswellenlänge.

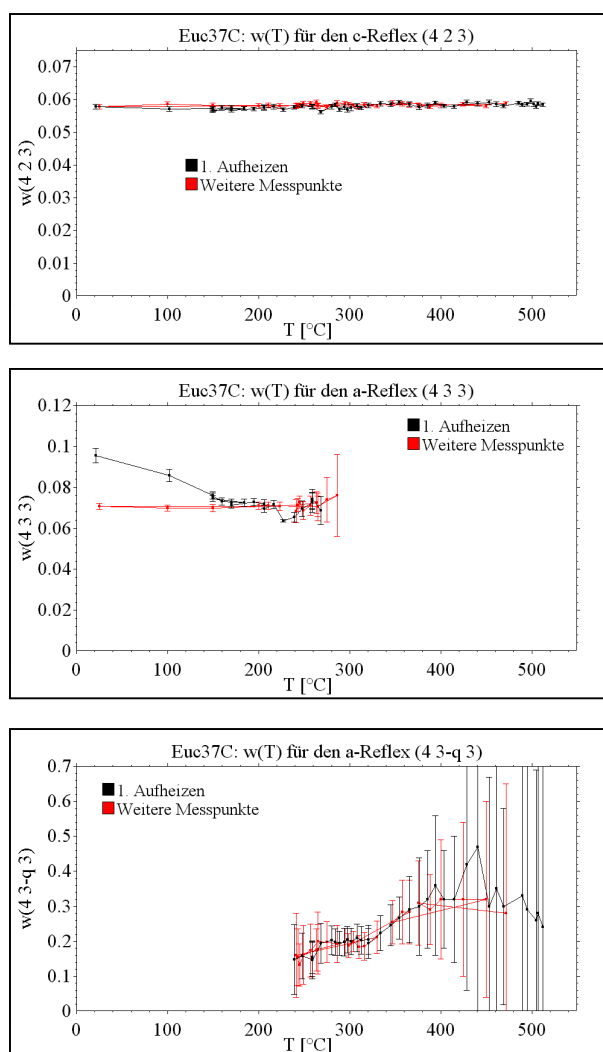


Abb. 2-24: Euc37C: Reflexbreiten  $w(T) = \text{FWHM}(T)$  für einen c-Reflex, den a-Reflex und einen Satellitenreflex. **Oben:** Der c-Reflex bleibt unverändert. **Mitte:** Der a-Reflex zeigt Ausheilung beim 1. Aufheizen. Die beiden „Ausreißer“ nahe 230 °C sind vermutlich ein Artefakt aus dem Anfitzen von zwei angedeuteten Satelliten in der Reflexbasis. **Unten:** Der Satellit zeigt weder Ausheilung noch Hysterese.

Die Reflexbreiten FWHM wurden ebenfalls abhängig von der Temperatur ermittelt. Euc37C wurde bei besonders vielen Temperaturen zu verschiedenen Zeiten untersucht. Daher kann für diese Probe am besten die Auswirkung von Ausheilungseffekten auf die Reflexbreiten studiert werden. In Abb. 2-24 ist für den c-Reflex (4 2 3) keine Änderung mit der Temperatur zu erkennen, die Fernordnung der gemittelten c-Überstruktur blieb also über den gesamten Messzeitraum und den untersuchten Temperaturbereich unverändert. Der a-Reflex (4 3 3) heilte dagegen zu Beginn der Messungen mit steigender Temperatur aus, bis sich bei ca. 200 °C ein temperaturunabhängiger Gleichgewichtswert einstellte. Dies entspricht dem beobachteten Ausheilungsverhalten für die Gitterkonstanten (Abschnitt 2.1).

Auch der Satellitenreflex (4 3-q 3) ist nicht von der Ausheilung betroffen. Allerdings waren die Satelliten auch erst oberhalb derjenigen Temperatur zu beobachten, bei der die Wirkung der Ausheilung auf die a-Reflexe bereits abgeschlossen war. Im Bereich der Phasenübergangstemperaturen sind bei keinem der Reflexe Hysteresen oder Ausheilungseffekte zu beobachten. Es ist daher festzustellen, dass die auszuheilenden Störungen sich auf die Fern-

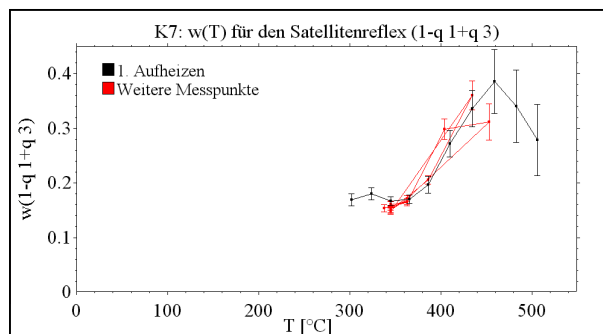


Abb. 2-25: K7: FWHM(T) für den Satellitenreflex (1-q 1+q 3).

ordnung der a-Überstruktur auswirken, aber nicht auf die Fernordnung der c-Überstruktur und die der modulierten Struktur.

Die FWHM(T)-Daten für den Satellitenreflex (4 3-q 3) zeigen darüber hinaus die Eigenschaft, dass die Reflexbreite und somit

der Grad der Fernordnung ebenfalls eine Funktion der Temperatur sind. Das ist zwar

hinsichtlich der sehr großen Standardabweichungen nicht signifikant, aber wie schon bei den  $q(T)$ -Werten ist auch hier die Streuung der Messwerte bei mehreren Heiz- und Kühlzyklen wesentlich geringer als die aus dem *least squares*-Prozess resultierenden Standardabweichungen. Die Signifikanz der Aussage wird durch die Daten für K7 in Abb. 2-24 unterstützt, deren Standardabweichungen in der gleichen Größenordnung sind wie die beobachtete Streuung. Die Ursachen der starken Verbreiterung der Satelliten werden in 2.4.6 und 3.3 diskutiert.

#### 2.4.4.3 Der juvenile Zustand und das $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell

Von den drei Kristallen Euc6, Euc37C und K7 zeigte nur Euc37C bei den temperaturabhängigen Messungen der a/c-Verhältnisse in Abschnitt 2.1 keine irreversiblen Ausheilungserscheinungen. Daher schien dieser Kristall entweder keine Gitterspannungen zu haben oder bereits vorher ausgeheilt zu sein und diente bei dieser Betrachtung als Referenz.

Es war daher zu erwarten, dass der Kristall auch bei der temperaturabhängigen Messung von Intensitäten auf Antrieb nur reversible Phänomene zeigen würde. Wie bereits den  $I(T)$ - und  $w(T)$ -Diagrammen in den vorangegangenen Abschnitten entnommen wurde, ist das nicht der Fall. In Abb. 2-26 sind zwei bei Raumtemperatur durchgeführte  $q$ -Scans abgebildet. Der obere wurde vor den temperaturabhängigen Messungen aufgezeichnet, der zweite am Ende der Messungen. Der a-Reflex (4 3 3) zeigt im  $q$ -Scan vor dem ersten Erhitzen gegenüber den benachbarten c-Reflexen bei  $K = 2$  und  $K = 4$  eine deutlich breitere Basis, der nach dem abschließenden Abkühlen durchgeführte  $q$ -Scan dagegen nicht.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass die Verbreiterung eine geringere Fernordnung der Überstruktur suggeriert oder einen Zustand bei deutlich höherer Temperatur. Die erste These wird im nachfolgenden Abschnitt 2.4.5 diskutiert. Zur Überprüfung der zweiten Variante ist in Abb. 2-27 der q-Scan bei 239 °C abgebildet, der zum einen ähnliche Intensi-

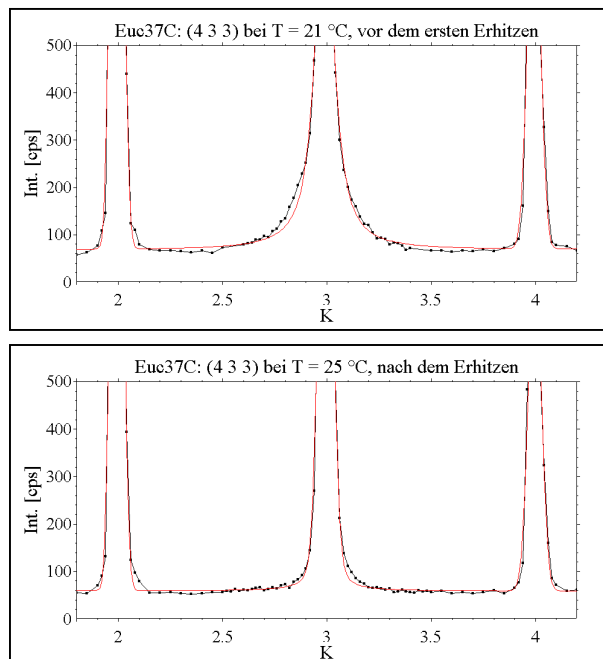
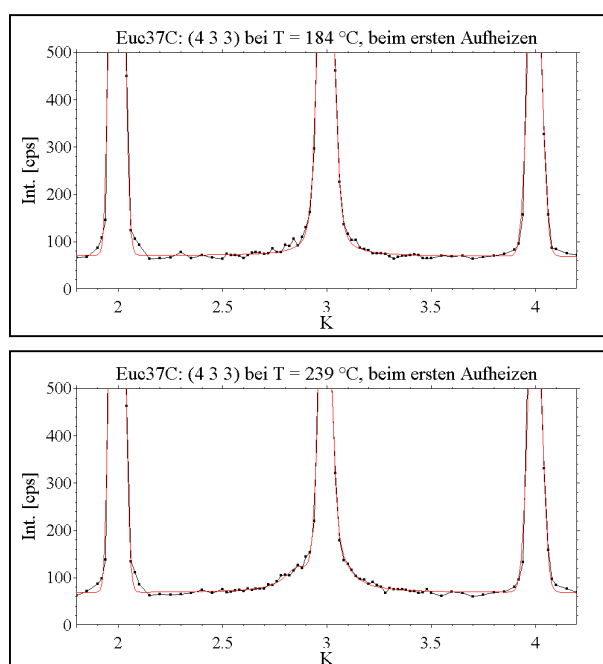


Abb. 2-26: Ausheilung des Kristalls Euc37C. **Oben:** Vor dem ersten Erhitzen ist die Basis des a-Reflexes (4 3 3) deutlich verbreitert. **Unten:** Nach dem Erhitzen hat der a-Reflex die gleiche Breite wie die benachbarten c-Reflexe, **links** (4 2 3), **rechts** (4 4 3).

tätsverhältnisse für die drei Reflexe aufweist wie der „juvenile Scan“, was in den zur Betonung der Effekte an der Reflexbasis abgeschnittenen Diagrammen allerdings nicht sichtbar ist. Und zum anderen ist auch bei 239 °C an der Basis von (4 3 3) eine gewisse Verbreiterung zu erkennen. Diese ist allerdings deutlich kleiner als bei Raumtemperatur und war während des ersten Aufheizens bereits bei niedrigeren Temperaturen verschwunden, wie das Diagramm bei 184 °C in Abb. 2-27 belegt.

Vor allem aber ist der a-Reflex (4 3 3) bei 239 °C knapp oberhalb der Basis bereits viel schmäler als im Scan bei Raumtemperatur. Wie die bei noch höheren Temperaturen aufgezeichneten Scans in Abb. 2-28 belegen, geht die Basisverbreiterung bei 239 °C auf das Ent-



stehen der Satellitenreflexe zurück. Der Reflex (4 3 3) selber wird in diesem Prozess nicht breiter. Die Gesamtverbreiterung von (4 3 3) bei Raumtemperatur in Abb. 2-26 und die auf die Basis beschränkte Verbreiterung bei erhöhter Temperatur (Abb. 2-27 und Abb. 2-28) haben also offenbar nicht die gleiche Ursache. Der Vorgang bei erhöhter Temperatur vermindert im hier betrachteten Tempera-

Abb. 2-27: Euc37C beim ersten Aufheizen. **Oben:** Bei 184 °C ist (4 3 3) kaum noch verbreitert. **Unten:** Bei 239 °C kündigt sich in der Basis die Satellitenreflexe an, der Reflex selber ist dagegen noch schmäler geworden.

turbereich nicht die Fernordnung der Überstruktur, wohl aber der Vorgang, der den juvenilen Zustand erzeugt.

Eine zweite Überlegung unterstützt die Deutung, dass die den juvenilen Zustand verursachenden Vorgänge einen anderen Charakter haben als die reversiblen, temperaturabhängigen Vorgänge. Die Deutung, dass ein Zustand *höherer* Temperatur suggeriert wird, steht im

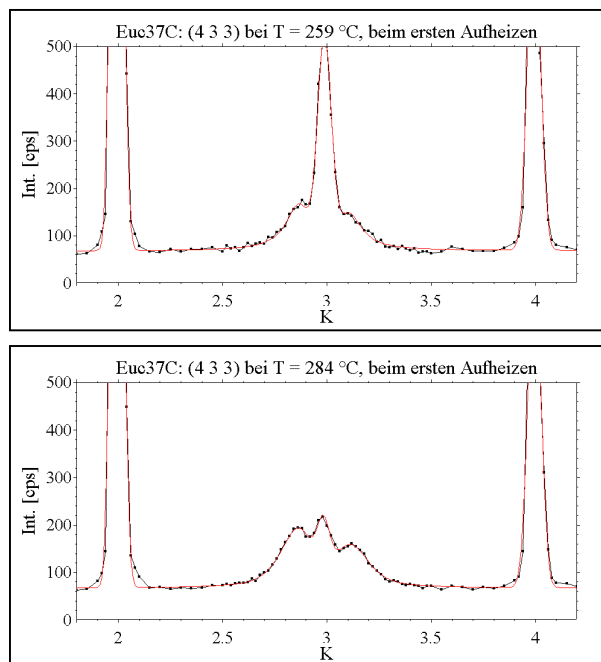


Abb. 2-28: (4 3 3) von Euc37C zeigt bei weiterer Erhöhung der Temperatur keine Reflexverbreiterung, sondern nur das Hinzutreten von Satellitenreflexen.

diametralen Gegensatz zu derjenigen, die sich in Abschnitt 2.1 aufdrängte: Im juvenilen Zustand sind die  $a/c$ -Verhältnisse der Proben gegenüber dem ausgeheilten Zustand zu kleineren Werten verschoben. Dies entspricht nach dem  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell einem geordneteren Zustand und daher einer *niedrigeren* Temperatur.

Der juvenile Zustand gehorcht also nicht den Grundsätzen des  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodells. Die in ihm auftretende Re-

flexverbreiterung geht daher auch gemäß dieser Betrachtung nicht auf eine Änderung des Ordnungszustandes der Probe zurück, die in diesem Falle trotz der niedrigen Temperaturen auch noch ausheilbar sein müsste.

### 2.4.5 Steckbrief der Ausheilungsvorgänge juveniler Proben

Zufällig ausgewählte Einkristallproben, deren  $a$ -Reflexe durch Präzessionsaufnahmen als gut ausgeprägt charakterisiert waren, zeigen gemäß Abschnitt 2.2 in der thermischen Analyse nicht wiederholbare Effekte bei Temperaturen bis zu einigen hundert Grad. Die Kurven der Wiederholungsmessungen an jeweils der gleichen Probe lagen nach der Ausheilung im gesamten Temperaturbereich recht genau übereinander und zeigten keine weiteren thermischen Effekte im fraglichen Temperaturbereich.

Alle drei diffraktometrisch untersuchten Proben Euc6, Euc37C und K7 zeigten irreversible Veränderungen beim ersten Aufheizen. Bei Euc6 und K7 waren diese bereits in der Entwicklung der Gitterkonstanten zu beobachten, bei Euc37C dagegen nicht (Abschnitt 2.1). Die in diesem Zusammenhang untersuchten  $a/c$ -Verhältnisse waren für die Proben Euc6 und

K7 zu niedrigeren Werten verschoben, wodurch ein höherer Ordnungszustand vorgetäuscht wurde.

Die Betrachtung der temperaturabhängigen Intensitätsentwicklung offenbarte für alle drei Proben Ausheilungsvorgänge (Abschnitt 2.4.4). Die Intensitäten der erfassten c-Reflexe lagen bei den betroffenen Temperaturen von bis zu ca. 400 °C vor der Ausheilung systematisch höher als danach. Die  $T_0$ -Umwandlung, die durch das Verschwinden bzw. Entstehen der a-Reflexe zu detektieren ist, wurde insbesondere für Euc37C gut auf Reproduzierbarkeit getestet. Hierbei zeigte sich, dass die während des ersten Aufheizens auftretenden Ausheilungsvorgänge die Übergangstemperatur  $T_0$  nicht verändern, während die Intensitäten nach der Ausheilung wie bei den c-Reflexen systematisch niedriger waren. Wiederholungsmessungen der a-Intensitäten zeigen nach der Ausheilung dagegen sehr gute Reproduzierbarkeiten.

Besonders bemerkenswert ist die Beobachtung in Abschnitt 2.4.4, dass die a-Reflexe im juvenilen Zustand insgesamt verbreitert sind. Der Vergleich mit dem gleichen a-Reflex bei höherer Temperatur zeigt, dass die Verbreiterung nicht auf angedeutete Satelliten zurückgeht. Das signalisiert eine Verminderung der Fernordnung der Überstruktur im juvenilen gegenüber dem ausgeheilten Zustand.

Kennzeichen der Ausheilungsvorgänge sind:

1. Nicht reproduzierbar.
2. Von Probe zu Probe unterschiedlich stark.
3. Ohne Einfluss auf die reversiblen Phasenübergangstemperaturen.
4. In der Regel bis ca. 400 °C abgeschlossen.
5. Fernordnung im Kristall ist vermindert.
6. Strukturelle Änderungen, da Gitterkonstanten und Strukturfaktoren verändert werden.

Da es sich bei den unter 6. genannten Größen um makroskopische Größen handelt, repräsentieren sie Änderungen im Gesamtkristall. Durch Änderungen in den relativen Positionen bzw. den Besetzungszahlen der Atome können die Strukturfaktoren und die Zellmetrik bei gleicher Temperatur verändert werden<sup>30</sup>.

Die Si-/Al-Ordnung kann gemäß Abschnitt 2.3.3 bei wenigen hundert °C nicht nennenswert verändert werden, da für Platzwechsel von Al und Si die thermische Energie nicht ausreicht. Außerdem beruht die Intensität der c-Reflexe nur zu einem kleinen Bruchteil auf der Si- und Al-Verteilung, da deren Streuvermögen in Beugungsexperimenten mit

---

<sup>30</sup> Die Zentrierung der Kristalle im Zentrum des Diffraktometers wurde regelmäßig überprüft, wodurch gewährleistet ist, dass die Kristalle stets mit dem vollen Volumen im Primärstrahl „badeten“. Ein systematischer Fehler wie eine Veränderung des streuenden Volumens ist also ausgeschlossen.

Mo-Strahlung sehr ähnlich ist. Die SiO<sub>4</sub>- und AlO<sub>4</sub>-Tetraeder haben dagegen stark unterschiedliche Abmessungen und Deformationsverhalten, so dass die Strukturparameter für c-Reflexe primär auf den Unterschieden in den Positionen der Sauerstoffatome beruhen, die ca. um  $\frac{1}{2}c$  auseinander liegen.

Gemäß den im Zusammenhang mit dem  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell diskutierten Schlussfolgerungen spielt Li eine eher passive Rolle: T<sub>0</sub>, T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub> für die Phasenumwandlungen, in denen sich unter anderem die Li-Verteilung ändert, werden vom Si-/Al-Ordnungsgrad bestimmt. Änderungen der c-Reflexe repräsentieren daher Änderungen in den relativen Sauerstoffpositionen und der Folgebewegungen der Li-Atome. Die Änderungen können in Tetraederverkippungen und -verzerrungen bestehen. Gleiches gilt für die Änderungen der a-Reflexe: Für den T<sub>0</sub>-Übergang wird in Abschnitt 5.3.1.1 gezeigt, dass das Gerüst deutliche Änderungen erfährt.

Da die SiO<sub>4</sub>- und AlO<sub>4</sub>-Tetraeder über vier Ecken verknüpft sind, können sie sich über die Sauerstoffatome wie mit Kugelgelenken gegeneinander verdrehen. Das ist ein typisch displaziver Vorgang, der üblicherweise kinetisch kaum behindert wird und der beim  $\beta$ -Eukryptit bei keiner Temperatur eine Änderung in der ersten Koordinationssphäre bewirkt. Folgen dessen sind, dass displazive Änderungen nicht abschreckbar sind und dass eine Phase, die displaziven Änderungen unterliegt, stets im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegt.

Wenn es sich bei den Ausheilungsvorgängen also um Änderungen der Sauerstoffpositionen handelt, dann müssen andere Faktoren die Gleichgewichtseinstellung behindern. Eine interessante These liefert die Beobachtung in Systemen mit einfacheren Strukturen wie Metallen, dass Ausheilungsvorgänge insbesondere im Wandern von Versetzungen bzw. allgemeiner Baufehler bestehen, die beim Ausheilen solange fortschreiten, bis sie sich kreuzen und dann gegenseitig fixieren. Hierdurch entstehen Kleinwinkelkorngrenzen bzw. Mosaikstrukturen.

Die zu beantwortende Frage in diesem Zusammenhang wäre, welcher Art Baufehler in einer komplizierter aufgebauten Struktur wie dem  $\beta$ -Eukryptit sein können und wie diese durch Wandern ausgeheilt werden könnten. Eine günstige Bedingung für solche Phänomene stellt das Auftreten von Antiphasendomänen im Zusammenhang mit der T<sub>0</sub>-Umwandlung dar: Denkbar wäre es, dass die Ausheilung darin besteht, Domänenwände zu verschieben, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, denn Wachstum von Domänen ist ein Prozess erster Ordnung<sup>31</sup>.

---

<sup>31</sup> Die weiter oben nach MÜLLER (1979) konstatierte Beobachtung, dass die Domänen sich bei mehrfachem Überschreiten des Phasenüberganges als ortsfest erwiesen, lässt in diesem Sinne einen ausgeheilten Zustand in seinen Proben vermuten.

Dieser Überlegung widerspricht allerdings die Beobachtung, dass auch Euc6 massive Ausheilungserscheinungen zeigte: Dieser Kristall befand sich zu jedem Zeitpunkt und bei jeder Temperatur oberhalb von  $T_0$ , so dass hierin keine Antiphasendomänen gebildet werden können. Wenn es daher nicht die Domänenwände sind, die verschoben werden, so können es doch Baufehler sein. Wie in Abschnitt 3.3.5 gezeigt wird, sind die Domänengrößen durch die Dichte der Baufehler begrenzt. Wenn diese ausheilen, ist es ein mittelbarer Effekt im Temperaturregime der  $a$ -Überstruktur, dass die Domänengröße wächst, was wiederum schmalere  $a$ -Reflexe zur Folge hätte.

Um den gleichen Effekt für die Satellitenreflexe zu erzielen, müsste die Änderung der Domänendurchmesser 6 bis 10 mal größer sein als diejenige für die  $a$ -Reflexe, da letztlich nicht der Betrag der Kohärenzlänge der Domänen den Ausschlag für die Reflexbreite gibt, sondern die Zahl der Perioden in dieser Kohärenzlänge (vgl. 2.4.6 und 3.3). In den Satellitenreflexen würde sich daher ein geringerer Effekt zeigen, da sie wegen der großen Überperiode bei gleicher Kohärenzlänge wesentlich breiter sind und erst bei einer viel weiter gehenden Vergrößerung der Domänen ein deutlicher Effekt eintreten würde. Die Frage nach der Natur der Störungen und der Ausheilung kann hiermit zwar nicht endgültig geklärt werden, aber auf Basis des dargelegten Verständnisses können weitere Untersuchungen erfolgen.

## 2.4.6 Baufehler als Ursache für die Reflexverbreiterung

Bevor die reversiblen Phasenübergänge ins Zentrum der Aufmerksamkeit rücken, soll zunächst die Frage behandelt werden, warum die Fernordnung in den Proben Euc37C und K7 nicht erreicht wird, obwohl offensichtlich der gesamte Stabilitätsbereich der modulierten Phase überstrichen wird. Eines scheint klar zu sein: Die Satelliten sind keine thermisch diffuse Streuung (TDS). Das kann z.B. durch das temperaturabhängige Verhalten belegt werden: Z.B. nach HEANEY UND VELEN (1991) ist für TDS eine Zunahme der Intensitäten mit der Temperatur zu erwarten. Die Tatsache, dass die Satelliten mit  $T$  verschwinden und bei Temperaturniedrigung mit gleicher Intensität wieder erscheinen, spricht also gegen TDS.

Ebenso die Beobachtung, dass die diffusen Maxima sich nicht am Ort der  $a$ -Reflexe konzentrieren, sondern in separaten Reflexen. In diesem Zusammenhang erscheinen eher die aus der Literatur zitierten Beobachtungen bei TEM-Untersuchungen an  $\beta$ -Eukryptiten nützlich:

Wie in Abschnitt 1.4.2.3 berichtet wurde, stellten KRAUSE UND BÖHM (1982) eine reziproke Korrelation von Ordnungsgrad und Antiphasendomänendichte fest. MÜLLER (1979) beobachtete, dass die Domänen beim mehrfachen Überschreiten von  $T_0$  in der Tiefphase jeweils an den gleichen Stellen wieder auftauchen und führte dies auf lokale Defekte in der Struktur



zurück, welche die Domänengeometrie bestimmen. Das lässt sich verbinden mit der Aussage des  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodells, dass eine Verringerung der Si-/Al-Ordnung die Phasenübergänge bei T<sub>0</sub>, T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub> zu niedrigeren Temperaturen verschiebt und die Ausbildung der Überstrukturen schließlich komplett unterdrücken kann. So erscheint es plausibel, dass ein Zusammenhang zwischen der Verbreiterung der Satellitenreflexe und der durch die verringerte Si-/Al-Ordnung bedingten Zunahme der strukturellen Baufehler besteht.

Durch eine einfache Betrachtung lässt sich dies untermauern. Die von MÜLLER beobachteten Domänengrößen lagen zwischen 0.1 und 0.5  $\mu\text{m}$ . KRAUSE stellte fest, dass diese Werte bei gut geordneten Proben vorliegen, während andere Proben, bei denen verbreiterte a-Reflexe bzw. Satelliten zusätzlich zu den a-Reflexen vorliegen, noch geringere Durchmesser haben. Wenn man von einem Durchmesser von 0.1  $\mu\text{m}$  ausgeht und annimmt, dass die Modulation durch die entstehenden Domänenwände bzw. die dort ebenfalls befindlichen Baufehler gestört wird, dann bedeutet das, dass die Modulation bei einer sechsfachen Überperiode ( $q = 1/6$ ) und einer Gitterkonstante von 10.5  $\text{\AA}$  nur eine Reichweite (auch „Kohärenzlänge“) von 15 bis 16 Wellenlängen hat. Noch geringere Domänendurchmesser bzw. höhere Baufehlerdichten verringern diesen Wert noch weiter. Eine Verringerung der Fernordnung auf derart wenige Identitätsabstände hat aufgrund des Beitrages der Gitterfunktion zur gestreuten Amplitude eine große Verbreiterung der Beugungsmaxima zur Folge, wie in Abschnitt 3.3.5 eingehend diskutiert wird.

Bei gleicher Kohärenzlänge, also gleichen Domänendurchmessern, erreicht die a-Überstruktur je nach Temperatur 6 bis 10 mal so viele Perioden, also 90 bis 160. Bei dieser Periodenzahl wird gemäß den Untersuchungen in Abschnitt 3.3.5 bereits ein sehr schmaler Reflex beobachtet.

In diesem Zusammenhang lohnt sich eine kurze Betrachtung der Tatsache, dass für die hier untersuchten  $\beta$ -Eukryptit-Kristalle nur Satelliten erster Ordnung beobachtet werden. Satelliten zweiter oder höherer Ordnung weisen häufig noch wesentlich schwächere Intensitäten auf als die der ersten Ordnung. Angesichts der großen Breite der ersten Ordnung und der Tatsache, dass nur wenige Satelliten eine gewisse Stärke erreichen, ist daher zu erwarten, dass sich die zweite Ordnung kaum noch vom Untergrund abhebt, auch wenn sie von Null verschiedene Intensitäten hat.

Nach der Beugungstheorie ist zwar nur für den Fall ausschließlich die erste Ordnung zu erwarten, dass es sich um eine rein sinusförmige Besetzungsmodulation (z.B. BÖHM, 1976), aber der Umkehrschluss gilt nicht: Wenn nur die erste Ordnung beobachtet wird, kann das auch bedeuten, dass die zweite Ordnung zu schwach ist, um beobachtet zu werden, auch wenn sie von Null verschiedene Intensitäten aufweist. Dies hat BÖHM (1983) z.B. für den Fall ge-

zeigt, dass kleine Domänen mit unterschiedlichen Besetzungen aufeinanderfolgen, deren Durchmesser eine Verteilung um einen Mittelwert aufweisen. Das Beugungs- (d.h. Fourier-) Experiment mittelt diese Verteilung mit dem Sinus, da dieser bereits eine deutliche Amplitude hat.

Zusammenfassend lässt sich also Folgendes annehmen: Die vorliegenden Proben sind geringer geordnet als die in der Literatur untersuchten Exemplare. Für geringer geordnete Proben wurden von anderen Autoren geringere Antiphasendomänendurchmesser beobachtet und höhere Baufehlerdichten postuliert. Die Ausbildung der modulierten Struktur wäre durch derartige Phänomene im Realkristall behindert, namentlich durch die Begrenzung der Fernordnung auf 15 bis 16 Perioden, was zu verbreiterten Satellitenreflexen führen würde. Diese Störungen der Periodizität der Modulation hätten wahrscheinlich gleichzeitig zur Folge, dass die Satelliten auf ihre erste Ordnung beschränkt würden.

## 2.4.7 Zur Interpretation der beobachteten Phasenübergänge

### 2.4.7.1 *Der Phasenübergang bei $T_0$ im Lichte der Landautheorie*

Obwohl die Koexistenz der modulierten und der Überstruktur im Bereich  $T_0$  bis  $T_2$  nahe legt, dass es sich bei  $T_0$  um einen Phasenübergang erster Ordnung handeln muss, wurde der steil abfallende Verlauf der  $I(T)$ -Kurven für die a-Reflexe zum Anlass genommen, den  $I(T)$ -Daten ein der Landau-Theorie entliehenes Exponentialgesetz anzupassen. Auf diese Weise konnten auch nominelle Übergangstemperaturen  $T_0$  ermittelt werden, die weiter unten zum Vergleich mit anderen Daten herangezogen werden. Zunächst sei hierzu kurz der theoretische Hintergrund der Landautheorie umrissen.

Die theoretische Basis dieses Abschnitts ist den Ausführungen in PUTNIS (1992) und SALJE (1990) entnommen. Das absolute Minimum in der Gibbs'schen Freien Enthalpie  $G$  entscheidet darüber, welche Phase unter welchen p-T-x-Bedingungen (Druck, Temperatur, chemische Zusammensetzung) thermodynamisch stabil ist. Stellvertretend für die anderen Größen wird im Weiteren nur die Temperatur betrachtet. Weiter unten wird außerdem der Ordnungsparameter  $Q$  als weitere Größe eingeführt. Es gilt:  $G = H - TS$ , wobei  $H$  die Helmholtz'sche Freie Enthalpie und  $S$  die Entropie ist. Phasenübergänge können nur dann stattfinden, wenn die Änderung  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  mit der Temperatur für die neue Phase negativ ist.

Die Landautheorie ermöglicht auf rein empirischer Basis eine Unterscheidung verschiedener Phasenübergangstypen, denen gemeinsam ist, dass eine Symmetrieänderung stattfindet. Betrachtet wird nur die Änderung  $\Delta G$ , die mit einem Phasenübergang verbunden ist, weshalb für die Hochtemperaturphase HP  $G_{HP} = 0$  gesetzt wird. Obwohl nur Änderungen gemeint sind, ist es üblich, statt  $\Delta G$  nur  $G$  zu schreiben. Zur Charakterisierung des Phasen-

überganges wird ein Ordnungsparameter  $Q$  definiert, für den  $Q(T=0 \text{ K}) = 1$  und  $Q(T=T_c) = 0$  gesetzt werden,  $T_c$  ist hierbei die Phasenübergangstemperatur oder auch „kritische Temperatur“.

Nun wird das Verhalten des Ordnungsparameters abhängig von der Temperatur untersucht.  $G$  wird hierzu bezüglich  $Q$  rein empirisch in ein Polynom entwickelt, das entweder nach dem vierten oder nach dem sechsten Glied abgebrochen wird und sich für kontinuierliche Phasenübergänge auf gerade Terme mit positiven Koeffizienten  $B$  und  $C$  beschränkt:

$$G = \frac{1}{2}AQ^2 + \frac{1}{4}BQ^4 + \frac{1}{6}CQ^6 + \dots \quad F\ 2-1$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht hat  $G$  ein Minimum, also gilt  $\delta G/\delta Q = 0$ . Der Parameter  $A$  wird als linear von der Temperatur abhängig angenommen, wechselt bei  $T_c$  das Vorzeichen und ist in der Tiefphase positiv. Daher ist  $A = a(T-T_c)$ .<sup>32</sup> Aus der Betrachtung der Ableitungen ergeben sich für kontinuierliche Übergänge zwei Grenzfälle. Ist  $B > 0$  und  $C = 0$ , gilt

$$Q(T) = \left( \frac{a}{B}(T_c - T) \right)^{\frac{1}{2}} \quad F\ 2-2$$

und man spricht von einem Übergang 2. Ordnung. Ist  $B = 0$  und  $C > 0$ , gilt

$$Q(T) = \left( \frac{a}{C}(T_c - T) \right)^{\frac{1}{4}} \quad F\ 2-3$$

und es handelt sich um einen trikritischen Übergang. Die konstanten Terme in F 2-2 und F 2-3 können im Experiment als verfeinerbarer Parameter  $\alpha$  behandelt werden, der in beiden Gleichungen auftretende Exponent als verfeinerbarer Parameter  $\beta$ . Im Allgemeinen gilt dann für die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters  $Q$ :

$$Q(T) = \alpha(T_c - T)^\beta \quad F\ 2-4$$

$\beta$  kann dann für kontinuierliche Phasenübergänge zwischen 0.25 (trikritisch) und 0.5 (2.Ordnung) variieren, vgl. hierzu Abb. 2-29.

Um vermutete kontinuierliche Übergänge näher zu charakterisieren, ist es daher zunächst sinnvoll, einen geeigneten Ordnungsparameter zu wählen, der sich temperaturabhängig verfolgen lässt. Verschiedene physikalische Größen wie die Doppelbrechung, die spontane Deformation, Rotationswinkel von Baugruppen oder auch die Intensität eines Überstrukturreflexes können als Ordnungsparameter herangezogen werden. Je nach Größe

<sup>32</sup> Die übrigen Parameter werden als Temperatur-unabhängig angenommen, was nach SALJE (1990) nicht immer der Fall ist.

bestehen unterschiedliche Proportionen zum Ordnungsparameter  $Q$ . Intensitäten wie die der oben untersuchten a-Reflexe sind z.B. proportional  $Q^2$  (TOLÉDANO UND TOLÉDANO, 1987). Daher ergibt sich aus F 2-4 für  $I(T)$ :

$$I(T) = \alpha(T_C - T)^{2\beta} \quad F\ 2-5$$

Verfeinerbare Parameter sind  $\alpha$ ,  $T_C$  und  $\beta$ .  $\alpha$  skaliert die Lage der Funktion auf der Ordinate,  $T_C$  definiert die mutmaßliche Übergangstemperatur und  $\beta$  gibt Auskunft über die Krümmung der Kurve und damit den Charakter des Übergangs. Der Parameter  $\beta$  heißt „kritischer Exponent“.

Da die Funktion oberhalb  $T_C$  nicht definiert ist, werden üblicherweise die Daten nicht verwendet, die höher als die vermutete  $T_C$  liegen. Das ist insbesondere dann problematisch, wenn die Intensitäten oberhalb  $T_C$  nicht auf Null abfallen, sondern entweder allmählich abfallen oder einen konstanten Wert annehmen, der von Null abweicht. In diesem Fall werden die Daten dann zusätzlich um den konstanten Betrag korrigiert. Darüber hinaus besteht die Gefahr, dass das Abschneiden der höher gelegenen Datenpunkte mehr oder weniger willkürlich erfolgt und somit das Ergebnis der Verfeinerung beeinflusst.

Um diese Probleme zu vermeiden, wird in der vorliegenden Arbeit die in F 2-6 angegebene Modifikation von F 2-5 eingeführt. Diese Funktion liefert bei  $T \leq T_C$  die Summe aus der Geraden ( $I_0 + m \cdot T$ ) und F 2-5, oberhalb von  $T_C$  nur die Gerade, da das Exponentialgesetz zu Null berechnet wird. Dadurch ist sie auch oberhalb  $T_C$  definiert und erlaubt zugleich die Anpassung einer Geraden oder einer Konstante an die Daten über den gesamten Temperaturbereich. Entsprechend müssen keine Messdaten verworfen oder verändert werden und die Gefahr einer Beeinflussung des Verfeinerungsergebnisses ist gebannt.

$$I(T) = I_0 + m \cdot T + \left( \frac{1 + \text{sign}(T_C - T)}{2} \right) \cdot \alpha(T_C - T)^{(1 + \text{sign}(T_C - T))\beta} \quad F\ 2-6$$

Verfeinerbare Parameter sind  $I_0$ ,  $m$ ,  $\alpha$ ,  $T_C$  und  $\beta$ .  $I_0$  liefert einen konstanten Untergrund und  $m$  eine Steigung über den gesamten Temperaturbereich, die übrigen Parameter haben die gleiche Bedeutung wie in F 2-5. Die Parameter von F 2-6 wurden für die beiden in Abb. 2-21 separat aufgetragenen  $I(T)$ -Datensegmente des a-Reflexes von Euc37C und der  $I(T)$ -Daten

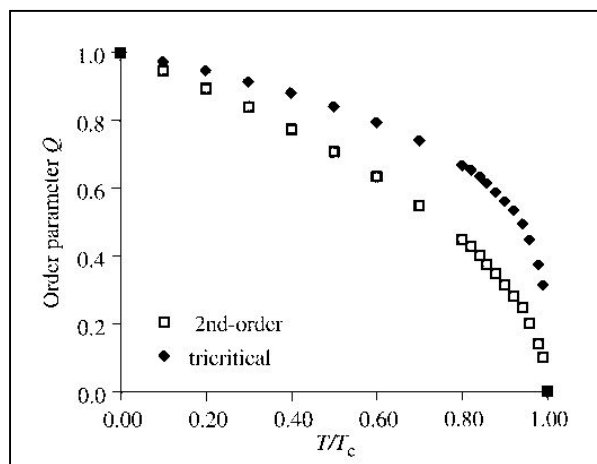


Abb. 2-29:  $Q(T)$  für kontinuierliche Phasenübergänge. Trikritisch:  $\beta = 0.25$ , 2. Ordnung:  $\beta = 0.5$ . Aus PUTNIS, 1992.

des ersten Aufheizvorgangs von K7 in einer *least squares*-Anpassung optimiert. Da oberhalb der mutmaßlichen T<sub>C</sub> ein „Ausschwänzen“ der Messwerte beobachtet wird und dieses nicht durch eine künstliche Steigung beschrieben werden sollte, wurde der Parameter m bei Null fixiert.

Tab. 2-3 gibt Auskunft über die durchgeführten Parameteroptimierungen und Abb. 2-30 zeigt die Ergebnisse auf graphischem Wege. Der Verlauf der experimentellen Kurven konnte nicht optimal angepasst werden. Die ermittelten kritischen Exponenten  $\beta$  sind demzufolge eher Mittelwerte für die variierende Krümmung der Kurven.  $\beta$  ist für beide Kristalle, K7 und Euc37C, und die beiden Teildatensätze von Euc37C innerhalb einer Standardabweichung identisch, was für die Reproduzierbarkeit der Beobachtung spricht. Die Standardabweichungen sind so klein, dass die Werte von ca. 0.10(1) signifikant von den für kontinuierliche Phasenübergänge typischen Werten von 0.25 bis 0.5 abweichen und somit den Verdacht erhärten, dass es sich nicht um einen Übergang zweiter Ordnung handelt.

Tab. 2-3: Landauparameter für a-Reflexe von Euc37C und K7.

Probe	T <sub>0</sub> [°C]	$\beta$	$\alpha$	I <sub>0</sub>	R <sup>2</sup>
<b>Euc37C, 1.Aufheizen</b>	269.4(1.2)	0.101(6)	15(2)	0.6(9)	0.987
<b>Euc37C, Weite- re Daten</b>	267.9(1.5)	0.093(6)	15(2)	0.7(6)	0.984
<b>K7, 1.Aufheizen</b>	326(3)	0.10(1)	142(32)	22(19)	0.989

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Kopplung von mehreren Ordnungsparametern ebenfalls zu einer flacheren Kurve führen kann, da sogenannte Kopplungsterme zwischen den Ordnungsparametern zum Tragen kommen (vgl. z.B. PUTNIS, 1992). Der kritische Exponent aus F 2-5 alleine ist daher noch kein eindeutiger Nachweis für ein Abweichen von der 2. Ordnung. Im Falle des  $\beta$ -Eukryptits kommt allerdings neben der Koexistenz von modulierter und Überstruktur hinzu, dass die Li-, Al- und Si-Atome wahrscheinlich nicht bemerkenswert an der Über- und der modulierten Struktur beteiligt sind, wie in Abschnitt 5.3.1 gezeigt wird. Da gleichzeitig anzunehmen ist, dass verschiedene Modulationen (Überstruktur und modulierte Struktur) an verschiedenen Atomen angreifen müssten, um in den gleichen Domänen vorliegen zu können, scheint auch der Ansatz einer Kopplung von Ordnungsparametern keinen weiterführenden Beitrag zur Untersuchung des Übergangscharakters bei T<sub>0</sub> liefern zu können.

Wie Abb. 2-30 zu entnehmen ist, ist die Präzision der bestimmten Übergangstemperaturen  $T_c (= T_0)$  trügerisch. In beiden abgebildeten Kurven liegen von Null verschiedene Intensitäten noch deutlich oberhalb der ermittelten  $T_c$ -Werte vor. Solche „Ausschwänzungen“ werden häufig sogar bei kontinuierlichen Phasenübergängen beobachtet. Sie beruhen dort darauf, dass die Annahme langreichweitiger Korrelationen des Ordnungsparameters, also einer Fern-

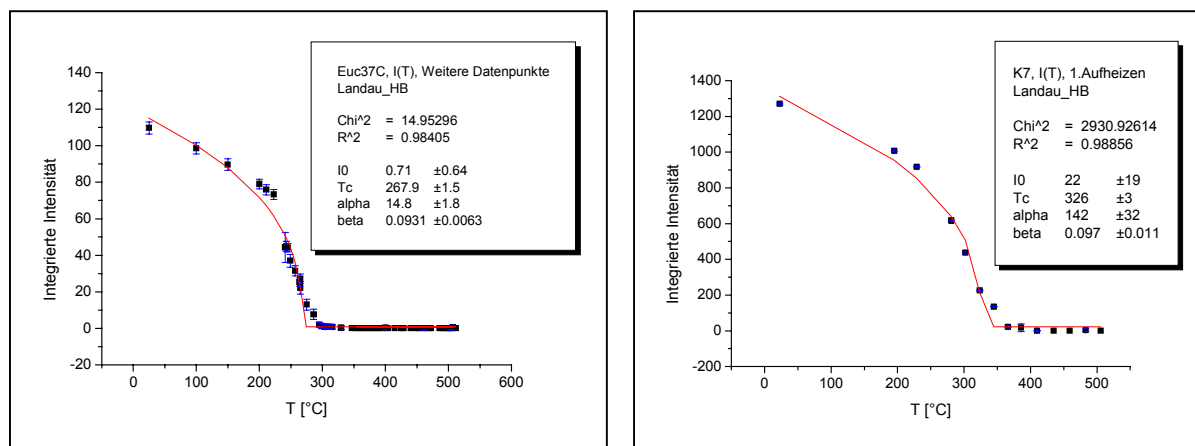


Abb. 2-30: Anpassungen der Parameter von F 2-6 an die Intensitäten der a-Reflexe von K7 und Euc37C.

ordnung mit überall gleicher Ausprägung der strukturellen Veränderungen, in der Nähe von  $T_c$  nicht gültig ist. Lokale Fluktuationen können so stark sein, dass größere Werte erreicht werden, als vom theoretischen  $Q(T)$ -Verlauf her zu erwarten wäre.

Die fehlende Hysterese deutet darauf hin, dass keine bedeutende kinetische Hemmung des Phasenübergangs vorliegt, was für einen kontinuierlichen Übergang Voraussetzung wäre. Die Fernordnung der Überstruktur ist allerdings von Anfang an recht groß, was nicht mit Fluktuationen vereinbar zu sein scheint, die sich definitionsgemäß eher im Nahordnungsbe-  
reich ausbilden und daher breite Beugungsmaxima liefern müssten. Es scheint daher, dass die vorliegende Kurvenanpassung nach Landau mit einem einzigen Ordnungsparameter nicht die wahren Übergangstemperaturen liefert, sondern systematisch zu niedrige Werte. Für eine „lokale Anpassung“ einer Geraden nahe  $T_c$  liegen zu wenig Datenpunkte vor, weshalb eine solche Analyse nicht versucht wurde. Aus den Diagrammen in Abb. 2-30 kann jedoch abgeschätzt werden, dass der Abstand  $\Delta T$  zur wahren Übergangstemperatur ca. 20 K betragen kann.

Die berechneten Temperaturen  $T_0$  sind mit oder ohne Berücksichtigung dieses systematischen Fehlers im Vergleich zu Literaturwerten intermediär (vgl. Abschnitt 1.4.4.1). Um eine Korrelation zwischen a/c- und  $T_0$ -Werten zu bestimmen, reichen zwei Werte natürlich nicht aus. In zwei Veröffentlichungen wurde neben den Gitterkonstanten auch  $T_0$  angegeben. Aus Tab. 1-6 kann außerdem die Probe K1 hinzugezogen werden, für die das Verschwinden der a-Reflexe bei ca. 495(10) °C beobachtet wurde. Die insgesamt fünf Wertepaare sind in

das  $T_0(a/c)$ -Diagramm in Abb. 2-31 eingetragen und zeigen bis auf einen Wert die nach dem  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell erwartete Tendenz, dass  $T_0$  umso höher ist, je kleiner  $a/c$  ist. Um größere Sicherheit zu erzielen, dass der Trend reproduzierbar und der Wert von GUTH (1979) ein echter Ausreißer ist, wären allerdings noch weitere Analysen notwendig.

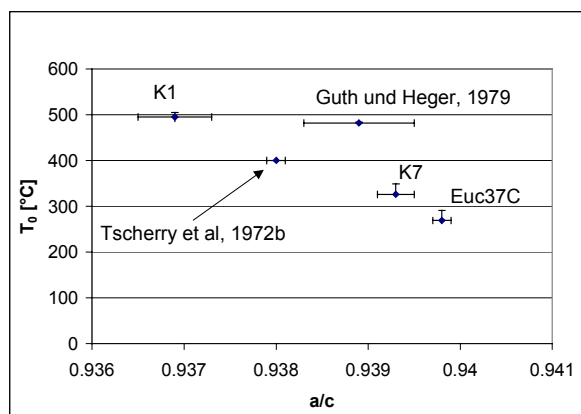


Abb. 2-31:  $T_0(a/c)$ . Vergleich der hier ermittelten Werte mit Literaturwerten.

Verhältnis als K7. Und tatsächlich zeigt Euc37C die nach dem  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell zu vermutende Tendenz zu niedrigeren Umwandlungstemperaturen. Der Unterschied ist mit 45 K auch in der gleichen Größenordnung wie die Unterschiede, die in Tab. 2-1 aufgrund der Temperaturen bei gleichen  $a/c$ -Verhältnissen verschiedener Proben ermittelt wurden. Sie betragen 35 bzw. 45 K.

Das in der  $V(T)$ -Kurve von Euc37C beobachtete Minimum bei 334(34) °C (Abschnitt 2.1) ist dagegen selbst unter Berücksichtigung des für  $T_0$  möglichen systematischen Fehlers von 20 K nicht mit  $T_0 \approx 270$  bis 290 vereinbar. Wie die weiter unten durchgeführte Diskussion zu den Übergangstemperaturen  $T_1$  und  $T_2$  zeigt, ist deren Bestimmung für die vorliegenden Proben so unsicher, dass es zwar möglich ist, aber auch als reine Spekulation erscheint, dass das Minimum in der Nähe von  $T_1$  liegt.

#### 2.4.7.2 Diskussion des Übergangscharakters bei $T_0$

Auch PRESS ET AL. (1980) beobachteten einen zu kleinen kritischen Exponenten, allerdings hatten sie bei der Bestimmung von  $\beta$  einen Wert von 0.220(15) ermittelt, der damit doppelt so hoch liegt wie die hier beobachteten. Der Unterschied kann zum Teil ein Artefakt sein: Die  $I(T)$ -Werte des untersuchten  $a$ -Reflexes wurden von den genannten Autoren nach Subtraktion „diffuser Beiträge an den Positionen der Satellitenreflexe“ ermittelt. Nach den in Kap. 3 vorgestellten Ergebnissen sind jedoch auch die diffusen Anteile den integrierten Intensitäten zuzuordnen. Da auch Beiträge an den Positionen der  $a$ -Reflexe davon betroffen sind, würde die Krümmung der  $I(T)$ -Kurve in PRESS ET AL. wahrscheinlich vergrößert und der  $\beta$ -Wert infolgedessen verkleinert.

Legt man den klaren Trend der übrigen vier Analysen zu Grunde, wird die eingangs in 2.4 und 2.4.4 gestellte Frage bejaht, ob sich zum intermediären Verhalten der Gitterkonstanten auch intermediäres Verhalten in den Übergangstemperaturen gesellt. Diese Parallele lässt sich für die untersuchten Proben sogar bis ins Detail verfolgen: Euc37C hat nach Abschnitt 1.5.4.2 bei Raumtemperatur ein geringfügig, aber signifikant niedrigeres  $a/c$ -

BÖHM (1983) hat die temperaturabhängige Phasenabfolge des  $\text{NaNO}_2$  mit der des  $\beta$ -Eukryptits verglichen. In beiden Fällen wird eine Abfolge von drei Phasenübergangstemperaturen beobachtet. Von hoher Temperatur kommend entsteht zunächst eine inkommensurabel modulierte Phase, dann tritt die Überstruktur hinzu, *bevor* schließlich die modulierte Phase verschwindet. Typisch für beide Substanzen ist, dass es sich nicht um einen sogenannten *Lock-In*-Übergang handelt, bei dem der Betrag des Modulationsvektors  $\mathbf{q}$  sich kontinuierlich bis zum Erreichen des Wertes der Überstruktur ändert, sondern es gibt einen Koexistenzbereich beider Phasen. Der Autor schlägt in Analogie zu den TEM-Beobachtungen beim Quarz vor, dass die modulierte Struktur inhärent an die mit fallender Temperatur wachsenden Mikrodomänen gekoppelt ist, wie bereits anhand der Abb. 1-6 in Abschnitt 1.4.4.2 diskutiert wurde. Die Koexistenz der beiden Phasen wird als Beleg dafür angegeben, dass der Übergang zwischen der modulierten Phase und der Tiefphase 1. Ordnung ist. Der Übergang zwischen der Hochphase und der modulierten Phase wird dagegen als 2. Ordnung charakterisiert.

Die hier vorgestellten Hintergründe seitens der Landautheorie und die angeführten Modellüberlegungen machen deutlich, dass der Charakter der Phasenübergänge durch den oben verwendeten einfachen Ansatz eines einzigen Ordnungsparameters zwar nicht mit Sicherheit aufzuklären ist. Im Zusammenhang mit dem Auftreten eines Koexistenzbereiches der modulierten und der Überstruktur zwischen  $T_0$  und  $T_2$  muss jedoch mit großer Sicherheit angenommen werden, dass es sich hier um einen Prozess von Keimbildung und Wachstum, also einen Übergang erster Ordnung handelt.

Es bleibt noch anzumerken, dass die hier vorgestellten Beobachtungen an zwei Vertretern des  $\beta$ -Eukryptits gemacht wurden, die einen intermediären Ordnungsgrad aufweisen. Ergänzende Untersuchungen zum Abgleich mit mehr oder weniger geordneten Vertretern wären wünschenswert, um zu überprüfen, bis zu welchem Grade sich die Phasenfolge mit dem der Änderung des Ordnungsgrades verändert. An dieser Stelle kann allerdings bereits ein etwas vorläufiger Vergleich mit den Daten von PRESS ET AL. (1980) zur Aufklärung beitragen, der im folgenden Abschnitt 2.4.7.3 ausgeführt wird.

#### 2.4.7.3 Stabilitätsbereich der modulierten Phase und Phasenabfolge

Der Vergleich der vorliegenden Daten mit denen von PRESS ET AL. (1980) hat deshalb einen vorläufigen Charakter, weil die dort präsentierten  $I(T)$ -Kurven auf einer Zerlegung der beobachteten Intensitäten beruhen, deren Berechtigung vor dem Hintergrund der Ausführungen zu den diffusen Intensitäten in Kap. 3 nicht gesichert zu sein scheint. PRESS ET AL. beobachteten einen Koexistenzbereich von  $T_2 = 430(5)$  bis  $T_0 = 482.5$  °C. Scharfe Satelliten werden durch die genannte Zerlegung nur bis 490 °C beobachtet, was als  $T_1$  definiert wird, aber diffuse Maxima wurden bis 550 °C verfolgt.



Die I(T)-Verläufe der Satellitenreflexe aus PRESS ET AL. sind in Abb. 2-32 reproduziert. Im Vergleich mit denen der Proben K7 und Euc37C in Abb. 2-20 und Abb. 2-21 fällt die große Ähnlichkeit zwischen der „diffusen Streuung“ im genannten Artikel und den hier gefundenen I(T)-Verläufen auf. Die Summe der von den Autoren separierten Streuanteile würde das

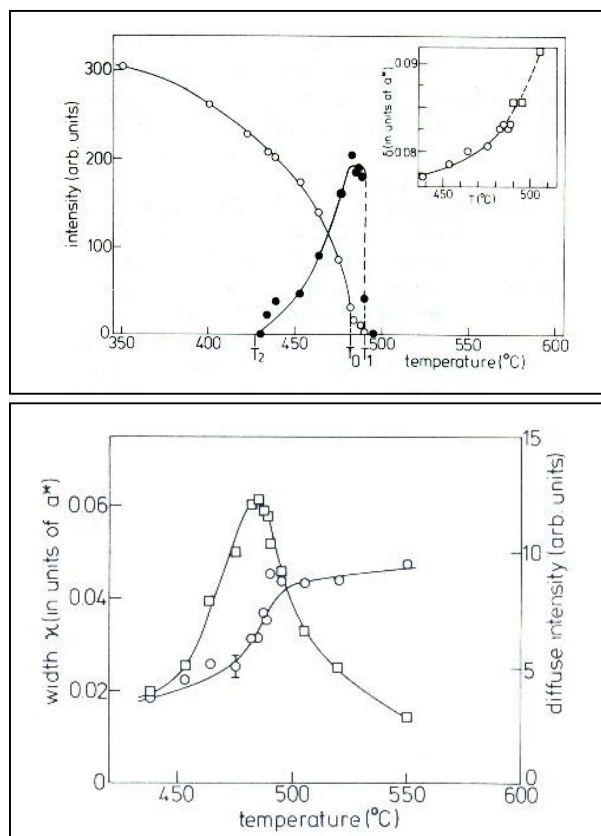


Abb. 2-32: I(T)-Kurven des Satellitenreflexes aus PRESS ET AL. „Bragganteil“ (oben, ausgefüllte Punkte) und „diffuser Anteil“ (unten, Quadrate).

Euc37C und K7 sind dagegen wesentlich größer als bei PRESS ET AL.. Da Euc37C und K7 eine geringere Si-/Al-Ordnung haben als die Probe von PRESS ET AL., kann man das möglicherweise so deuten, dass die Verringerung der Ordnung den Übergang in die Überstruktur stärker behindert als den Übergang in die modulierte Struktur. Wenn man sich mit BÖHM (1983) vorstellt, dass der Koexistenzbereich  $\Delta T_{2d,0}$  von einem Übergang 1. Ordnung zeugt und somit von Keimbildung und Wachstum geprägt wird, erscheint dies durchaus plausibel.

T<sub>1d</sub> und T<sub>2d</sub> markieren gemäß oben Gesagtem keine Phasenübergangstemperaturen, sondern nur dem direkten Vergleich dienende, willkürliche Markierungspunkte. Daneben sind die I(T)-Verläufe der Satellitenreflexe in Abb. 2-20 und Abb. 2-21 offenbar charakteristisch: Sie zeigen jeweils ein Maximum in der Nähe der ermittelten Übergangstemperaturen T<sub>0</sub>, dessen Flanke zu niedrigeren Temperaturen steiler abfällt als zu höheren. Im Gegensatz zum

Maximum zwar verstärken, aber prinzipiell denselben Verlauf liefern, da die Maxima bei der gleichen Temperatur beobachtet werden. Es ist daher sinnvoll, die qualitativen Merkmale der Kurven in Tab. 2-4 (unten) zu vergleichen.

Der Beobachtungsbereich in PRESS ET AL. ist durch Temperaturen begrenzt, bei denen die Intensität I(T) auf ca. 25 % des Maximalwertes abgefallen ist. Diese Temperaturen werden hier zum Zwecke des Vergleichs willkürlich als T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub> definiert und zur Unterscheidung von echten Übergangstemperaturen in T<sub>1d</sub> und T<sub>2d</sub> umbenannt.

Für die Größe des Koexistenzbereiches der modulierten und der Tiefphase belegt Tab. 2-4 eine große Ähnlichkeit zwischen den Literaturwerten und denen dieser Arbeit. Die Existenzbereiche  $\Delta T_{0,1d}$  von

Kurvenverlauf der a-Reflexe verbieten die I(T)-Kurven der Satelliten den Versuch, ebenfalls eine empirische Anpassung der I(T)-Verläufe nach der Landautheorie zu bemühen, um die Übergangstemperaturen  $T_2$  und  $T_1$  zu ermitteln. Da die modulierte Struktur in keiner der untersuchten Proben Fernordnung erreicht, ist zudem die Frage berechtigt, ob  $T_c$  im Sinne der Landautheorie überhaupt erreicht wird:

Tab. 2-4: Vergleich der Übergangstemperaturen in dieser Arbeit mit Literaturdaten.  $T_{1d}$  und  $T_{2d}$  wurden graphisch ermittelt, wenn sie mit dem  $\sim$ -Zeichen gekennzeichnet sind (s. Text).

Probe	$T_0$ [°C]	$T_{1d}$ [°C]	$T_{2d}$ [°C]	$\Delta T_{0,1d}$ [K]	$\Delta T_{2d,0}$ [K]
<b>K7</b>	326(3) + 20? <sup>33</sup>	$\sim$ 470	? <sup>34</sup>	$\sim$ 140- 160	?
<b>Euc37C</b>	269(2) + 20? <sup>33</sup>	$\sim$ 420	$\sim$ 230	$\sim$ 150- 170	$\sim$ 40-60
<b>PRESS ET AL. (1980)</b>	482.5(1.0)	$\sim$ 550	430(5)	$\sim$ 70	$\sim$ 50

Nimmt man an, dass die Reflexverbreiterungen eine Folge der typischen Fluktuationen einer Vorläuferphase mit nicht hinreichender Korrelation der Effekte sind, würde dies bedeuten, dass die Phase sich im gesamten beobachteten Temperaturbereich oberhalb von  $T_c$  befindet und mit fallender Temperatur von der Überstruktur verdrängt wird, bevor sich die Fernordnung ausbilden kann. Unabhängig von den Überlegungen in Abschnitt 2.4.6 legt der folgende Vergleich mit den in der Literatur beschriebenen Beobachtungen den Schluss nahe, dass dies zumindest nicht bei allen Temperaturen der Grund für die mangelnde Fernordnung ist:

Die temperaturabhängigen Darstellungen FWHM(T) der Satellitenreflexbreiten für die geordneteren Proben Euc37C und K7 in Abb. 2-20 und Abb. 2-21 zeigen, dass die modulierte Struktur im gesamten beobachteten Temperaturbereich nicht die gleiche Fernordnung wie die Überstruktur bzw. die mittlere Struktur erreicht. In den Proben von PRESS ET AL. (1980) und GUTH (1979) erreichte die modulierte Struktur dagegen einen Grad der Fernordnung, der zumindest annähernd an den der mittleren Struktur heranreicht:

In Abb. 2-33 ist aus beiden Arbeiten ein typischer q-Scan reproduziert. Die Satellitenreflexe zeigen insbesondere für die Probe von PRESS ET AL. eine kaum größere Breite als der in

<sup>33</sup> Wie in Abschnitt 2.4.7.1 dargelegt wurde, sind die aus der Anpassung von F 2-6 an die I(T)-Daten der a-Reflexe ermittelten Übergangstemperaturen  $T_0$  wahrscheinlich zu niedrig geschätzt, da die Kurve nicht korrekt beschrieben wird.

<sup>34</sup> Für K7 liegen zu niedrigen Temperaturen nicht genügend Daten vor, um diesen Wert abzuschätzen.

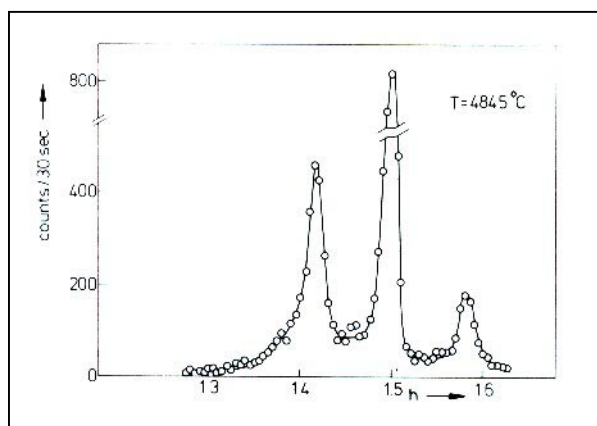
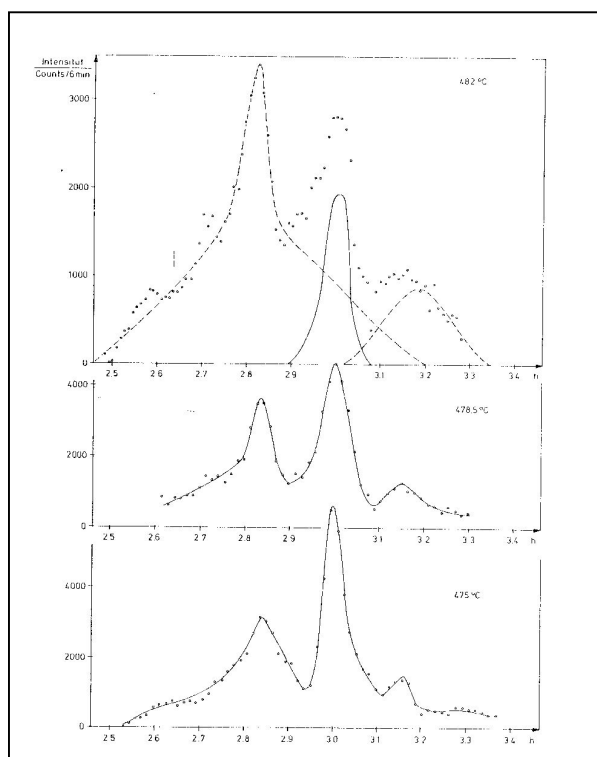


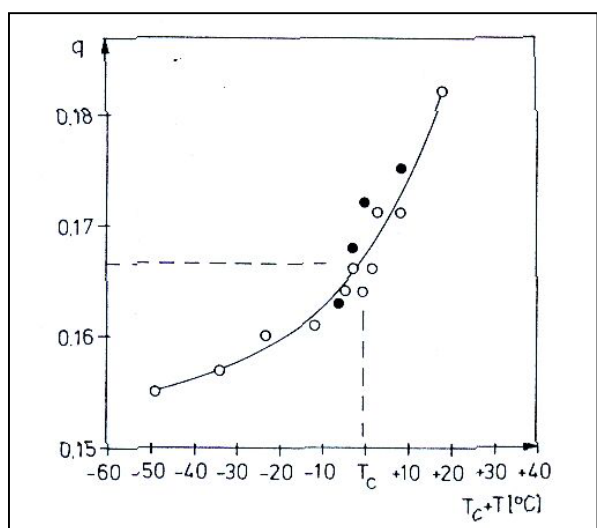
Abb. 2-33: q-Scans aus PRESS ET AL. (1980, oben) und GUTH (1979, unten). Die Breiten der beiden Satellitenreflexe (jeweils rechts und links im Triplet) sind nicht wesentlich gegenüber dem a-Reflex (Mitte) verbreitert.



der Mitte befindliche a-Reflex. Leider werden für diese Probe keine Gitterkonstanten angegeben, so dass ein direkter Abgleich der a/c-Verhältnisse nicht möglich ist. Aufgrund der hohen Übergangstemperaturen kann jedoch im Einklang mit den Thesen des  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodells aus Abschnitt 1.4.6 gefolgert werden, dass die a/c-Verhältnisse entsprechend klein waren und die Ordnung des Kristalls hoch.

Legt man diese Überlegungen zu Grunde und nimmt an, dass die Phasenabfolge in den geringer geordneten Proben auf der Temperaturskala nach unten verschoben ist, so ist es plausibel, dass die modulierte Phase in den hier untersuchten Proben durchaus T<sub>c</sub> erreicht, die Fernordnung jedoch *aus anderen Gründen* nicht. Dieser Schluss wird durch die Parallelität der oben diskutierten I(T)-

Verläufe der Satelliten gestützt, wie auch durch eine weitere Beobachtung: GUTH verglich den q(T)-Verlauf aus seiner Untersuchung mit demjenigen aus PRESS ET AL. (Abb. 2-34). In beiden Fällen wurde nahe T<sub>0</sub> beobachtet, dass  $q \approx 1/6$  ist. Das deckt sich auch mit den Beobachtungen



in der vorliegenden Untersuchung (s. Abb. 2-23, S. 85 und Abschnitt 5.4.7). D.h., obwohl die Proben stark unterschiedliche Übergangstemperaturen zeigen, verhält sich die modulierte Phase nahe T<sub>0</sub> gleichartig. Es ist also anzunehmen, dass auch in den hier untersuchten Proben für die modulierte Phase T<sub>c</sub> erreicht wurde. Zur Diskussion der Ursa-

Abb. 2-34: Reproduktion der q(T)-Kurve aus GUTH (1979). Offene Kreise = Daten aus PRESS ET AL., Gefüllt = GUTH.

chen für die Reflexverbreiterung vgl. Abschnitt 2.4.6 und Abschnitt 3.3.

Es bleibt eine andere wichtige Frage zu klären: Was sind  $T_1$  und  $T_2$ ? Der typische  $I(T)$ -Verlauf wie in Abb. 2-20, Abb. 2-21 und Abb. 2-32 zeigt ein Maximum in der Nähe von  $T_0$ , eine steilere Flanke zu niedrigeren Temperaturen und eine flachere zu höheren. Um die Schwierigkeit einer Festlegung der Übergangstemperaturen zu verdeutlichen, sei hier der Versuch demonstriert, sinnvolle Parameter zu ermitteln. Kennzeichnende Größen des  $I(T)$ -Verlaufes sind z.B. die Lage des Maximums  $T_{\text{Imax}}$ , die Steilheit der Flanken und die extrapolierten Schnittpunkte der Flanken mit der  $I = 0$ -Basislinie, die hier mit  $T_{1B}$  und  $T_{2B}$  bezeichnet werden sollen.

Da nur für Euc37C eine genügend große Zahl von Punkten im ausgeheilten Zustand erfasst wurde, wurden die Parameter auch nur für diese Probe ermittelt. Aus den im Programmsystem Origin vordefinierten Profilfunktionen erwies sich die Funktion „Asym2Sig“ als eine gute Beschreibung, da sie ein asymmetrisches Profil modellieren kann. Sie wurde in etwas gekürzter Form verwendet:

$$y = A \cdot \left( \frac{1}{1 + e^{-\frac{x-xc}{w^2}}} \right) \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 + e^{-\frac{x-xc}{w^3}}} \right) \quad F\ 2-7$$

Verfeinerbare Parameter sind die Fläche  $A$ , die Position des Maximums  $x_c$ , die Profilbreite links  $w_2$  und die Profilbreite rechts  $w_3$ . Abb. 2-35 zeigt, dass die Anpassung mit dieser Funktion sehr gut ist, der von Origin angegebene  $R^2$ -Wert liegt mit 0.985 nahe an 1. Die ein-

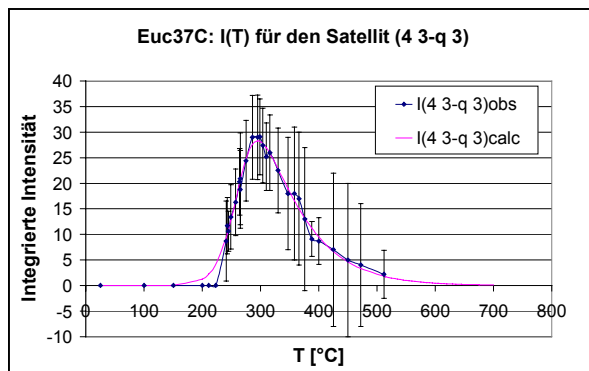


Abb. 2-35: Euc37C, Anpassung der Funktion in F 2-7 an die  $I(T)$ -Daten aus Abb. 2-21.

gezeichneten Standardabweichungen sind wesentlich größer als die Streuung, die sich aus Reproduzierbarkeitsmessungen und nach Anpassung der Kurve ergibt. Das Maximum liegt bei  $267(2)^\circ\text{C}$ . Die Nullstellen an den Flanken können nur als Schätzwerte auf graphischen Wege ermittelt werden, da hier zu wenige Daten vorliegen, um zu beurteilen, ob die Profilfunktion die Flanken korrekt beschreibt. Die Funktion dient hierfür nur als

Führungslinie für das Auge. Aus Abb. 2-35 ist für  $T_{1B} \approx 200^\circ\text{C}$  abzulesen, für  $T_2 \approx 600^\circ\text{C}$ , allerdings mit einer Unsicherheit von 30 bis 50 K. Sähe man diese Temperaturen als Grenzen des Stabilitätsbereiches an, würde dieser für die modulierte Phase also 400 K umfassen.

## 2.4.7.4 Hypothesen zur Phasenabfolge

Das I(T)-Verhalten der Satellitenreflexe weist keinen Verlauf auf, der typisch für kontinuierliche Phasenübergänge wäre. Aus diesem Grunde können phänomenologische Untersuchungen mittels F 2-5 nicht durchgeführt werden. Um trotzdem beurteilen zu können, ob es sich bei T<sub>1B</sub> und T<sub>2B</sub> um klassische Phasenübergangstemperaturen handelt, lässt sich ein sehr ergiebiger Vergleich mit den Merkmalen der Phasenumwandlungen von (Ca,Sr)-Äkermaniten durchführen, die von KUSZ UND BÖHM (2001) beobachtet wurden (Abb. 2-36). Beim Übergang von der Hochphase in die modulierte Struktur werden zunächst über  $\Delta T \approx 170$  K diffuse Satelliten beobachtet, deren Intensität erst bei  $T_c = 277(2)$  K nach dem Gesetz F 2-5 zu wachsen beginnt. Der kritische Exponent  $\beta$  beträgt 0.184(1) und ist somit ebenfalls zu klein für das nach der Landautheorie vorausgesagte Verhalten bei kontinuierlichen Phasenübergängen.

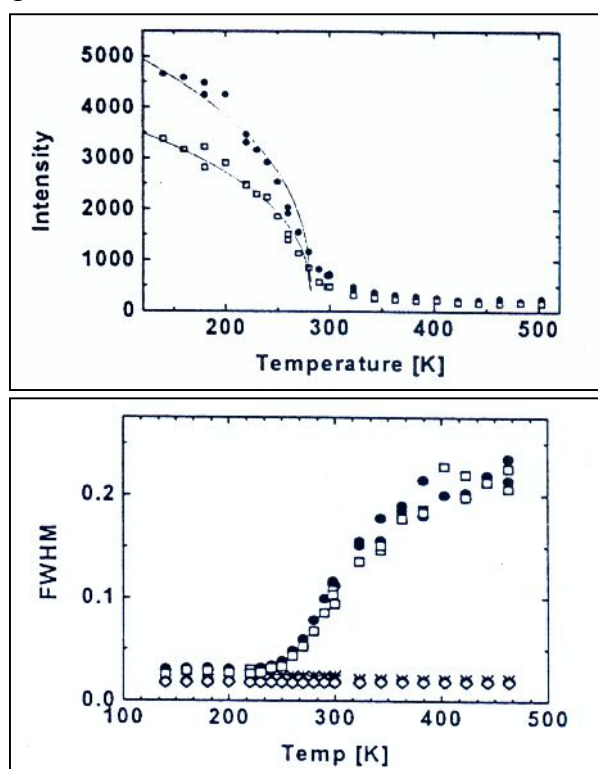


Abb. 2-36: Daten aus KUSZ UND BÖHM, 2001. **OBEN:** I(T) für zwei Satellitenreflexe. Kurven nach F 2-5 mit  $\beta = 0.184(1)$ . **UNTEN:** FWHM(T) für die gleichen Satelliten zeigen T-abhängigen Verlauf, der mit fallender T auf den konstanten FWHM-Wert zweier Hauptreflexe einschwenkt.

Bemerkenswert ist jedoch vor allem das Verhalten der Halbhöhenbreiten FWHM: Ausgehend von den Diffusitäten bei hohen Temperaturen werden sie mit fallender Temperatur kontinuierlich schmaler und erreichen erst ca. 30 K unterhalb von T<sub>c</sub> den Wert der Hauptreflexe. Fernordnung wird also weit unterhalb der Temperatur erreicht, die üblicherweise als Phasenübergangstemperatur bezeichnet wird.

Die obigen Beobachtungen am  $\beta$ -Eukryptit zeigen, dass die maximale Fernordnung unterhalb der zweiten Umwandlungstemperatur T<sub>0</sub> erreicht wird (Abschnitt 2.4.4). Zwar wurde bei den hier untersuchten Proben nie vollkommene Fernordnung erzielt. Doch in der Probe von PRESS ET AL. wurde sie zumindest annähernd erreicht. Dort wurde auch beobachtet, dass die Intensitäten der

Satelliten sehr steil ansteigen. Rechnet man die dort separierten diffusen Intensitäten zu den Satellitenreflexen, ist vermutlich ein ähnlicher Verlauf wie bei KUSZ UND BÖHM zu beobachten. Dadurch würde sich wahrscheinlich eine deutliche Änderung der Steigung wenig oberhalb von T<sub>0</sub> ergeben, die zum Auffinden einer Temperatur T<sub>1</sub> führen würde, die in der Nähe des von PRESS ET AL. angegebenen Wertes läge.

Übertragen auf die Situation in den vorliegenden Proben resultiert bei Anwendung des  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodells die Schlussfolgerung, dass  $T_1$  auch hier nicht sehr weit oberhalb von  $T_0$  zu finden ist. Diffuse Intensitäten oberhalb von  $T_1$  müssen dann wie bei KUSZ UND BÖHM Vorläufern im Nahordnungsbereich zugeordnet werden. Im Unterschied zu den dortigen Beobachtungen wird aus den diskutierten Gründen in den hier untersuchten Proben allerdings nie Fernordnung erreicht. Während also bei Temperaturen weit oberhalb von  $T_1$  Vorläufereffekte die Satellitenbreite bestimmen, ist die Satellitenbreite und folglich die Fernordnung im vorliegenden Falle unterhalb von  $T_1$  aus anderen Gründen nicht verwirklicht. Das prinzipielle Verhalten ist trotzdem ähnlich.

Ein wichtiger Unterschied liegt vor: Während beim (Ca,Sr)-Äkermanit ein großer Stabilitätsbereich der modulierten Phase folgt, schließt sich beim  $\beta$ -Eukryptit nach wenigen Kelvin eine zweite Phasenumwandlung bei  $T_0$  an, bevor die modulierte Struktur voll zur Entfaltung kommt. Deshalb knickt die  $I(T)$ -Kurve der Satelliten bald zu niedrigeren Werten ab, anstatt wie beim (Ca,Sr)-Äkermanit einem Maximalwert zuzustreben.

In diesem Regime koexistieren Überstruktur und modulierte Struktur. Die für einen Phasenübergang 1. Ordnung z.T. ungewöhnlichen Eigenschaften des Übergangs bei  $T_0$  und der Koexistenz seien hier noch einmal kurz zusammengefasst:

- Die Modulationsperiode nimmt bis zum Verschwinden der Satelliten kontinuierlich zu, die Fernordnung der modulierten Struktur scheint dies in einem kleinen Temperaturbereich unterhalb  $T_0$  ebenfalls noch zu tun.
- Die Fernordnung der Überstruktur ist von Anfang an hinreichend. Dies spricht dafür, dass sich eine einzelne Domänen sehr schnell vollständig umwandelt, sobald sich ein Keim der wachsenden Phase darin bildet. Zwar sind die Überstruktur- und die Satellitenreflexe gleichermaßen von der hohen Störstellendichte betroffen, wie die Untersuchung der FWHM in Kap 3.3.5 belegt, aber aufgrund der etwa sechsmal größeren Wellenlänge der Modulation ist die Zahl der kohärent beugenden Periodizitäten für die Überstruktur viel größer.
- Keiner der drei Übergänge bei  $T_1$ ,  $T_0$  oder  $T_2$  zeigt eine Hysterese. Eine Hysterese kann allerdings beliebig klein sein und wäre bei hinreichend kleinen Werten nicht zu beobachten.
- Die Überstruktur und die modulierte Struktur sind durch die hohe Störstellendichte in der Si-/Al-Ordnung gleichsam in Käfige mit einem mittleren Durchmesser von ca.  $0.1 \mu\text{m}$  eingesperrt. Unter solchen Bedingungen erscheint es durchaus plausibel, dass der Vorgang von Keimbildung und Wachstum sich über ein großes Temperaturintervall erstreckt, denn das Wachstum von Überstrukturdomänen bei fal-

lender Temperatur (bzw. modulierten Domänen bei steigender Temperatur) wird an den Domänenwänden behindert und die weitere Ausbreitung der zunehmenden Phase erfordert erneute Keimbildung in noch nicht umgewandelten Domänen.

- Die Beobachtung, dass die Intensität der Satelliten bei fallender Temperatur unterhalb von  $T_0$  noch signifikant zunimmt, ist zunächst überraschend, wenn man berücksichtigt, dass der Volumenanteil der modulierten Phase gleichzeitig verringert wird. Hierbei ist jedoch zu bedenken, dass sich die Strukturparameter ebenfalls mit der Temperatur ändern und den Effekt der Volumenverringering überkompensieren können.

Ein plausibles Szenario für die Phasenabfolge umfasst daher diese Schritte: Zunächst bilden sich in der Hochphase über mehrere hundert Kelvin in zunehmendem Maße kurzreichweitige, eventuell dynamische Modulationen/ Fluktuationen, deren Fernordnung sich kontinuierlich bis zum Phasenübergang bei  $T_1$  vergrößert.  $T_1$  ist nicht scharf zu bestimmen, da die maximale Fernordnung wie bei (Ca,Sr)-Åkermanit erst unterhalb der aus den  $I(T)$ -Plots abzuleitenden  $T_1$  erreicht wird. Auf Grundlage der  $I(T)$ -Verläufe von PRESS ET AL. resultiert allerdings ein  $T_1$ , das nur einige Kelvin oberhalb von  $T_0$  liegt. Unklar ist, ab welcher Temperatur man von statischen Modulationen sprechen kann, da Statik und Dynamik im Beugungsexperiment schwerlich zu unterscheiden sind. Möglicherweise markiert das Erreichen der Fernordnung wie beim (Ca,Sr)-Åkermanit ja diesen Punkt.

Noch während sich die modulierte Struktur einer Fernordnung nähert, wird die Struktur von einem zweiten Phasenübergang überlagert, dessen Charakter aufgrund der Koexistenz von modulierter und Überstruktur 1. Ordnung sein muss. Es folgt ein erheblicher Temperaturbereich, der durch den Prozess von Keimbildung und Wachstum gekennzeichnet ist, der aber vollkommen reversibel und – im Rahmen der Beobachtungsgenauigkeit – hysteresefrei ist. Der Stabilitätsbereich der modulierten Phase endet schließlich in einem reversiblen, ebenfalls hysteresefreien Phasenübergang bei  $T_2$ .





### 3 Die Beugungsprofile der modulierten Phase und das *least squares*-Verfahren

Die Beugungsdaten der modulierten Phase konnten auf Grund der Reflexverbreiterung der Satelliten und der daraus resultierenden Reflexüberlappungen nicht in einer Routine-Datensammlung gewonnen werden. Im nachfolgenden Kap. 4 wird daher ein neuartiges Verfahren zur Datensammlung, -extraktion und -aufbereitung vorgestellt. Die Reflexverbreiterungen der Satelliten werfen aber zunächst Fragen nach deren Ursachen und nach der Legitimierung dafür auf, derartige stark verbreiterte Intensitäten für eine Strukturanalyse zu verwenden – Fragen, denen das vorliegende Kapitel gewidmet ist.

#### 3.1 Typische Reflexprofile der hier untersuchten Proben

Die schon im vorangegangenen Kapitel gezeigte starke Verbreiterung der Satellitenreflexe bei den hier untersuchten  $\beta$ -Eukryptit-Kristallen führt in Kombination mit dem kleinen  $q$ -Betrag von ca. 0.16 reziproken Einheiten dazu, dass sie paarweise einander überlappen und gegebenenfalls auch noch mit dem jeweils zentral dazwischen liegenden  $a$ -Reflex ein überlappendes Triplet bilden (Abb. 3-1, Mitte).

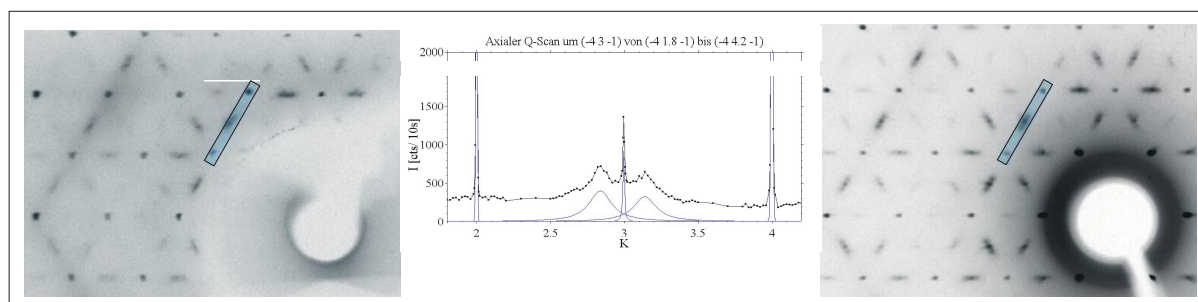


Abb. 3-1: Ausschnitte aus Präzessionsaufnahmen (links und rechts) und Reflexprofil (Mitte) des in den Aufnahmen hervorgehobenen Abschnitts. **Links:** Von BÖHM in situ bei 380 °C gemessen. **Rechts:** Bei Raumtemperatur modulierter Kristall. **Mitte:** Q-Scan über den in den Präzessionsaufnahmen hervorgehobenen Abschnitt (verbundene Quadrate). Die glatten Kurven über der Basislinie entsprechen den per *least squares*-Anpassung gewonnenen Einzelprofilen der Reflexe.

In Abb. 3-1 sind Ausschnitte aus dem Beugungsbild typischer Einkristalle zu sehen, die die Überlappung je zweier Satelliten- und eines  $a$ -Reflexes dokumentieren, während die benachbarten  $c$ -Reflexe klar aufgelöst sind. Die HK1-Schichtaufnahme in Abb. 3-1 (links) wurde von BÖHM bei 380 °C in situ an einem Kristall gewonnen, dessen Phasenumwandlung

in die modulierte Phase oberhalb von 350 °C erfolgt. Die Schichtaufnahme HK1 in Abb. 3-1 (rechts) wurde an einem Kristall gewonnen, der bereits bei Raumtemperatur Satellitenreflexe zeigt. Aufgrund der großen Kristalldurchmesser ist die typische Anisotropie in der Breite der Satellitenreflexe hier nur andeutungsweise zu erkennen. Die Satelliten zeigen quer zur Achse, auf der sie den a-Reflex umgeben, die gleiche Breite wie der a- und die Hauptreflexe und parallel zu dieser Achse eine starke Verbreiterung.

Ein sogenannter q-Scan über den in den Präzessionsaufnahmen markierten reziproken Gitterabschnitt an einem kleineren Individuum zeigt diese Verbreiterung sehr deutlich (Abb. 3-1, Mitte). Um die integralen Nettointensitäten aller drei Reflexe in solchen Triplets zu separieren, wird die in Abschnitt 3.1 vorgestellte *least squares*-Methode verwendet. Jedes Triplet wurde hierzu schrittweise in einem einzigen axialen q-Scan abgetastet (vgl. Abschnitt 3.4) und liefert ein Diagramm wie zum Beispiel die obere Kurve in Abb. 3-1, Mitte. Die *least squares*-Methode wird verwendet, um gegen diese Daten eine Profilanpassung mit normierten Profildfunktionen vom Typ Gauß, Lorentz oder Mischungen davon (Pseudo-Voigt) durchzuführen. Die in Abb. 3-1, Mitte, über der Basislinie gezeichneten Einzelprofile sind das Resultat einer solchen Anpassung.

Im folgenden Abschnitt wird zunächst das *least squares*-Verfahren im Detail vorgestellt. Der darauf folgende Abschnitt ist der Frage gewidmet, ob es legitim ist, solche stark verbreiterten Satellitenintensitäten zu integrieren und in eine normale Strukturanalyse einfließen zu lassen. Dazu müssen eingehend die Ursachen der Verbreiterung untersucht werden – eine Aufgabenstellung, die im Anschluss an eine Betrachtung der Beiträge zu normalen und verbreiterten Reflexprofilen erörtert wird.

## 3.2 Das *least squares*-Verfahren

### 3.2.1 Grundlagen

An verschiedenen Stellen wurden bereits „Verfeinerungen“ nach dem *least squares*-Verfahren (Methode der kleinsten Fehler- oder Abweichungsquadrate) angeführt, um die Größen integrale Nettointensität, Reflexposition, –breite und –form zu bestimmen. Auf Grund der großen Bedeutung des Verfahrens für die nachfolgende Methodenentwicklung und der Tatsache, dass ein eigenes *least squares*-Programm (GKLS) entwickelt wurde, sollen an dieser Stelle die wesentlichen Grundlagen des Verfahrens diskutiert werden<sup>35</sup>.

---

<sup>35</sup> Eine empfehlenswerte, weiterführende Darstellung findet sich z.B. in MASSA (1994).

Zur Anwendung des Verfahrens sind zwei Ingredienzien erforderlich: Zum ersten eine möglichst große Zahl statistisch unabhängiger Beobachtungen in Abhängigkeit von einer (eindimensional) oder von mehreren (mehrdimensional) unabhängigen Variablen. Zum zweiten wird eine Modellfunktion benötigt, die den Zusammenhang zwischen den unabhängigen Variablen und den Beobachtungen *qualitativ korrekt* beschreibt. Die Modellfunktion ist typischerweise so formuliert, dass aussagekräftige Parameter  $p$  zur Verfügung stehen, die im *least squares*-Verfahren so optimiert werden, dass auch eine möglichst genaue *quantitative Übereinstimmung* zwischen der Modellfunktion und den Beobachtungen erzielt wird.

„Möglichst genaue“ Übereinstimmung wird dadurch erreicht, dass die Summe der Abweichungsquadrate zwischen Beobachtung  $y_o$  und Berechnung  $y_c$  an den Stellen  $k$  minimiert wird:

$$F = \sum_k w_k \cdot (y_{k,o} - y_{k,c})^2 = \text{Min} \quad F\ 3-1$$

Dabei hängen  $y_c$  und folglich die Gesamtfunktion  $F$  von  $N$  Modellparametern  $p$  ab:  $y_c = y_c(p_1, p_2, \dots, p_N)$  und  $F = F(p_1, p_2, \dots, p_N)$ .  $w$  ist ein Faktor, mit dem das Gewicht der beteiligten Beobachtungen in der Optimierung gesteuert werden kann und der sich im Falle von Beugungsdaten oft aus der Zählstatistik ableitet. Das in F 3-1 gesuchte Minimum wird durch Berechnung der ersten Ableitung von  $F$  ermittelt, was die Bildung der partiellen Ableitungen der Funktion  $F$  nach den gesuchten Parametern  $p_j$  ( $j = 1..N$ ) erfordert.

In der vorliegenden Untersuchung werden in erster Linie die eindimensional gewonnenen, überlappenden Profile von Röntgenbeugungsdaten analysiert. Typische Profile sind nach Abschnitt 3.3 Gauß- oder Lorentzförmig oder Faltungen davon. Zur Analyse werden folglich die Parameter einer Funktion  $y_c$  optimiert, die aus einer Summe eines linearen oder polynomialen Untergrundes und mehrerer Pseudo-Voigt-Funktionen besteht<sup>36</sup>.

Hier treten wie z.B. auch bei Strukturmodellverfeinerungen Parameter auf, von denen die Funktion  $y_c$  nicht linear abhängt. Das Gleichungssystem ist daher nicht direkt lösbar. Man behilft sich mit einer „Linearisierung“ des Problems. Die Funktion wird für jeden Parameter  $p$  um einen festen Punkt  $p_0$  in eine Taylor-Reihe entwickelt. Da nur das lineare Glied weiter berücksichtigt wird, beschreibt die so verkürzte Taylorreihe die Funktion nur in der Nähe des wahren  $p$ -Wertes gut. Die so genannten Startwerte  $p_0$  müssen daher von vorne herein nahe genug am gesuchten Wert  $p$  liegen, um letzteren bei nicht-linearen Problemen auffinden zu können.

<sup>36</sup> Die Pseudo-Voigt-Funktion ist eine lineare Mischung aus der Lorentz- und der Gaußfunktion (s. Anhang, S. 307). Diese einfache Funktion wird verwendet, wenn aus Gauß- und Lorentzanteilen gefaltete Profile gut beschrieben, aber nicht entfaltet werden müssen.

Es lässt sich zeigen, dass sich das resultierende Gleichungssystem in der einfachen Form  $\mathbf{A} \cdot \Delta \mathbf{p} = \mathbf{v}$  angeben lässt, das durch Matrixinversion von  $\mathbf{A}$  gelöst werden kann. Hierbei kommen generelle Verfahren wie zum Beispiel das Gauß-Jordan-Verfahren zur Anwendung. Anschließend werden die  $\Delta p_j$  zu den Startwerten hinzuaddiert. Bei linearen Problemen ist die so erzielte Lösung unabhängig von den gewählten Startwerten exakt, bei nicht-linearen Problemen ist die Lösung in der Regel nur ein Schritt auf dem Weg zur besten Lösung, die dann iterativ durch wiederholte Anwendung des Verfahrens erzielt wird.

Das ist dann der Fall, wenn in aufeinanderfolgenden Iterationsschritten keine signifikanten Änderungen der Parameter mehr ermittelt werden. Kriterien hierfür werden im folgenden Abschnitt behandelt.

### 3.2.2 Konvergenz, Konvergenzprobleme und ihre Vermeidung

Eine Verfeinerung „konvergiert“, wenn die Iterationen allmählich zu einem Minimum der Funktion  $F$  in F 3-1 führen und somit die Änderungen  $\Delta p_j$  der Parameter  $p$  von Schritt zu Schritt gegen Null gehen. Ein typisches Kriterium, dass optimale Parameter erzielt wurden, stellt das sogenannte Konvergenzkriterium dar: Nach jedem Zyklus wird für alle Parameter geprüft, wie groß die Verhältnisse  $V_K = \Delta p_j / \text{ESD}(p_j)$  sind, wobei ESD die *estimated standard deviation* bezeichnet, die aus den Diagonalgliedern  $b_{jj}$  ( $1 \leq j \leq N$ ) der inversen Matrix  $\mathbf{A}^{-1}$  berechnet werden. Unterschreitet das größte aller  $V_K$  einen benutzerdefinierten Wert, wird die Verfeinerung schon vor Erreichen der benutzerdefinierten Höchstzahl von Iterationen beendet. Dieses Vorgehen führt besonders bei der hier geplanten Automatisierung von reihenweise durchgeführten Verfeinerungen zu großer Zeitersparnis.

Aus verschiedenen Gründen kann die Konvergenz beeinträchtigt sein. Typischerweise werden viele nicht-lineare Parameter gleichzeitig optimiert. Maßzahlen für die Güte der Übereinstimmung sind sogenannte Residual- oder R-Werte, in denen die Summe der Abweichungen in F 3-1 z.B. zur Summe aller Beobachtungen ins Verhältnis gesetzt werden. Für diese sollte es im Vergleich verschiedener Sätze von optimierten Parametern nur ein einziges absolutes Minimum geben. Waren einige oder alle Startparameter der nicht-linearen Teilfunktionen zu weit von den optimalen Werten entfernt, wird eventuell nicht das absolute Minimum erreicht, sondern ein weniger tiefes Nebenminimum, das zwar möglicherweise eine konvergente, aber falsche Lösung darstellt. Sie sind meistens an physikalisch unsinnigen Werten zu erkennen.

Eine andere Folge kann Divergenz sein: Die Änderungen  $\Delta p_j$  der Parameter nehmen z.B. stetig wachsende, physikalisch unsinnige Werte an. Parameter, die eine ähnliche funktionale Abhängigkeit in  $F$  aufweisen, können außerdem korrelieren, also eine gleichgerichtete

und folglich betragsmäßig verdoppelte Änderung der Modellfunktion bewirken und somit die Konvergenz verschlechtern. Auch oszillierende Konvergenz tritt auf: Hat die partielle Ableitung von  $F$  nach einem oder mehreren Parametern eine annähernd punktsymmetrische Krümmung bezüglich der gesuchten Nullstelle, werden in aufeinanderfolgenden Verfeinerungszyklen Parameteränderungen  $\Delta p_j$  induziert, die mit oszillierend gleich großen, entgegengesetzten Beträgen über die Nullstelle „hinausschießen“, so dass keine Konvergenz auftritt.

Um Nebenminima zu vermeiden, sind „gute“ Startwerte erforderlich, also solche, die möglichst nahe an den optimalen Werten liegen, da nur in einem kleinen Abstand vom Entwicklungspunkt der Taylorreihe die in der obigen Linearisierung benutzte Näherung hinreichend gut gilt. Des Weiteren ist in nicht-linearen Verfeinerungssystemen in der Regel eine Verfeinerungsstrategie notwendig. Anstatt sämtliche gesuchten Parameter auf einmal zu optimieren, wird zunächst eine Auswahl von Parametern getroffen, die erfahrungsgemäß gute Konvergenzeigenschaften besitzen. Im Falle der Anpassung von Profildaten an beobachtete Reflexe ist dies in erster Linie der Flächenparameter. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass die Startparameter für die Position und die Breite bereits gut gewählt wurden. Für die Reihenfolge der „Freigabe“ der Parameter, also die sukzessive Aufnahme der Parameter in den *least squares*-Prozess, findet sich meistens – wie auch in der vorliegenden Untersuchung geschehen – auf empirischem Wege die bestmögliche Strategie.

Um Oszillationen zu vermeiden, können „Dämpfungsfaktoren“  $D_j$  eingeführt werden: Nach jedem Verfeinerungszyklus, wie eine Iteration auch genannt wird, wird nicht der volle Betrag der ermittelten  $\Delta p_j$ -Werte zu den Startwerten addiert, sondern nur ein Bruchteil  $D_j$ . Diese Maßnahme kann auch bei stark korrelierenden Parametern helfen. Sämtliche hier geschilderten Maßnahmen wurden im eigens entwickelten Verfeinerungsprogramm GKLS berücksichtigt.

### 3.2.3 Anforderungen an ein Verfeinerungsprogramm für eine große Zahl von Datensätzen und ihre Berücksichtigung in GKLS

Um genügend Daten für die beabsichtigte Kristallstrukturanalyse zu erhalten, wurden ca. 2000 Scans nach einem speziellen Verfahren erstellt (vgl. Kap. 4). Will man aus einer so großen Zahl von Scans per *least squares*-Analyse die integralen Nettointensitäten extrahieren, ist ein möglichst hoher Grad von Automatisierung wünschenswert. Die einzelnen Scans müssen als Datensätze nacheinander eingelesen werden, die Verfeinerung eines Modells muss gegen jeden Datensatz automatisch erfolgen. Da die Anpassung von Gauß- und Lorentz-artigen Funktionen, die typisch für Beugungsprofile sind, ein nicht-lineares Problem darstellen, sind an ein Verfeinerungsprogramm hohe Anforderungen hinsichtlich der Qualität der

Startwerte und der Konvergenz zum absoluten Minimum im Parameterraum zu stellen. Insbesondere muss es möglich sein, ein Startmodell so generell zu definieren, dass es sich für jeden Datensatz automatisch individuell anpasst. Die folgende Übersicht zeigt die zu lösenden Probleme und deren Behandlung im Rahmen des hierfür entwickelten Verfeinerungsmoduls im Programm GKLS:

- Um das automatische Einlesen von Datensätzen zu vereinfachen, sollten sie jeweils den gleichen Umfang haben. In GKLS werden alle Datensätze in eine einzige Tabelle eingelesen. Die Zellen der Tabelle können in Formeln<sup>37</sup> des Verfeinerungsdialogs referenziert werden, was komfortable Möglichkeiten der Verfeinerungsautomatisierung nach sich zieht.
- Die Startwerte müssen für jeden Datensatz automatisch, individuell und mit möglichst großer Nähe zu den gesuchten optimalen Parametern bestimmt werden. In GKLS können sie zum Zwecke der Automatisierung mit Hilfe von Formeln<sup>37</sup> bestimmt werden.
- Physikalisch unsinnige Werte müssen vermieden werden. Das kann in GKLS durch Definition eines gültigen Wertebereiches für jeden Parameter geschehen. Zur Automatisierung können dessen Grenzen als Formeln<sup>37</sup> eingegeben werden.
- Die Reaktion auf Überschreiten eines gesetzten Wertebereiches nach einer Iteration kann in GKLS entweder das Fixieren des Parameters sein oder das „Zurückstoßen“ in den gültigen Wertebereich ohne Fixierung. Letzteres kann die Konvergenz behindern, ersteres kann dagegen fragwürdig sein.
- Die Verfeinerungsstrategie muss ebenfalls automatisiert werden. Ohne weiteren Benutzereingriff müssen „unempfindliche“ Parameter vor den „empfindlicheren“ in den Verfeinerungsprozess einbezogen werden. In GKLS kann daher für jeden Parameter individuell festgelegt werden, ab welchem Zyklus er in die Reihe der zu verfeinernden Parameter aufgenommen wird.
- Die einzelne Verfeinerung in der Serie darf nicht beendet werden, bevor alle zu optimierenden Parameter in den *least squares*-Prozess einbezogen, also freigegeben wurden. Daher ist die Definition einer Mindestzahl von Iterationen möglich.
- Jede einzelne Verfeinerung muss automatisch beendet werden, um zum nächsten Datensatz fortschreiten zu können. In GKLS ist hierfür zum einen eine Begren-

---

<sup>37</sup> Formeln können in vielen Eingabefeldern des Verfeinerungsdialogs von GKLS verwendet werden. Sie können Konstanten, gängige Funktionen (sin, cos, abs, usw.), Referenzen auf x- und y-Werte im Datensatz (als absolute oder relative Zellreferenzen), Parameter aus einer automatischen Maximasuche und Verschiebungsbeträge relativ zu einem früheren Modell umfassen.

zung der maximalen Anzahl von Iterationen möglich, zum anderen die Definition des oben beschriebenen Konvergenzkriteriums<sup>38</sup>.

Um die Umsetzung dieser Aspekte in Dialoge des hierfür entwickelten Programms GKLS zu dokumentieren, wird im Anhang (S. 304) ein Ablaufschema für eine typische Serienanalyse angegeben.

Abschließend bleibt noch die Frage zu beantworten, ob die Programmierung eines neuen, recht umfangreichen *least squares*-Programms notwendig war und nicht gängige Computerprogramme für diese Aufgabe herangezogen werden könnten. Das kommerzielle Programm Origin wurde beispielsweise in Betracht gezogen. Insbesondere der hohe Grad der Automatisierung konnte hiermit jedoch aus mehreren Gründen nicht erreicht werden: Die automatische individuelle Bestimmung der Startwerte und ihrer Grenzen mit Hilfe von Formeln stand nicht zur Verfügung, ebenso nicht das serielle Verarbeiten von derart vielen Datensätzen, noch die hier gewünschten flexiblen Möglichkeiten zur Steuerung der Verfeinerungsstrategie. Außerdem wären die Routinen zur formatierten Ausgabe der großen Datenmengen umfassenden Ergebnisse nicht verfügbar gewesen.

Im Endeffekt hätte daher jeder Datensatz individuell bearbeitet werden müssen. Die damit verbundenen Probleme potenzieren sich, wenn man beispielsweise verschiedene Modellfunktionen für die gleiche Serie von Datensätzen auf ihre Eignung hin untersuchen wollte. Die gestellte Frage muss also so beantwortet werden, dass ein neues Programm die sinnvollste Variante darstellte, um die gewünschten Eigenschaften zielgerichtet herstellen zu können.

### 3.2.4 Modellfunktionen in GKLS: Zum Problem der Ableitungen

Die Mess- und Auswertungsproblematik beruht, wie gesagt, in erster Linie darauf, dass in der modulierten Phase überlappende Triplettreflexe auftreten, die aus je einem a-Reflex und zwei Satelliten bestehen. Wie weiter unten beschrieben wird, treten in einigen Scans zusätzliche Reflexe auf, die Ausschnitte von Pulverbeugungsringen des Zementes darstellen, mit dem die Kristalle für die Hochtemperaturmessungen auf dem Halter fixiert wurden. Da diese zusätzlichen Reflexe nicht in jedem Diagramm auftreten, wurde das Programm so flexibel gestaltet, dass die Anzahl der Profildfunktionen in der Modellfunktion nachträglich

---

<sup>38</sup> Wird in der einzelnen Verfeinerung vor Erreichen des Konvergenzkriteriums die maximale Zahl von Iterationen erreicht, wird die Verfeinerung beendet und es erfolgt eine Kennzeichnung, die anschließend das Auffinden solcher Datensätze erleichtert, um sie nachbearbeiten zu können.

der Anzahl der beobachteten Reflexe angepasst werden kann<sup>39</sup>. Dadurch konnten auch die Pulverreflexe so gut beschrieben werden, dass sie von den Intensitäten der Satelliten- und a-Reflexe separiert werden konnten.

Die erforderliche Flexibilität wird in GKLS erzielt, indem der Benutzer die Modellfunktion aus vielen gängigen Einzelfunktionen additiv zusammenstellen kann. Die im *least squares*-Prozess erforderlichen partiellen Ableitungen der Modellfunktion  $y_c$  nach den einzelnen Parametern gestaltet sich mit Hilfe der Summenregel der Differentialrechnung einfach: Da jeder Parameter jeweils nur in einem Summanden vorkommt, sind die Ableitungen der übrigen Summanden nach einem Parameter gleich Null.

Auf dieser Grundlage genügt es, die Ableitungen der beteiligten Summanden zu kennen. Bislang werden in GKLS nur vordefinierte Funktionen und ihre analytisch bekannten Ableitungen zur Verfügung gestellt. Benutzerdefinierte Funktionen können daher nur berücksichtigt werden, indem das Programm entsprechend ergänzt wird. Dagegen ist es ohne weiteres möglich, die gleiche Funktion mehrfach in der Modellfunktion zu verwenden. Das Programm nummeriert automatisch die mehrfach auftretenden Parameter dieser Funktionen durch, um sie eindeutig zu unterscheiden. Dadurch liefert z.B. die Ableitung der Modellfunktion nach dem Positionsparameter  $x_{C1}$  der beteiligten Funktion Pseudo-Voigt1 nur die Ableitung der Funktion Pseudo-Voigt1 nach  $x_{C1}$ , die nach  $x_{C2}$  nur die Ableitung von Pseudo-Voigt2 nach  $x_{C2}$  usw.

Im Anhang (S. 307) findet sich eine Liste der in GKLS implementierten Funktionen mit ihren Ableitungen nach den beteiligten Parametern.

## 3.3 Analyse der Einkristallbeugungsprofile

### 3.3.1 Beugung in der maßstäblichen Ewaldkonstruktion

Mit Hilfe der Ewaldkonstruktion können zahlreiche Aspekte der Beugung sehr exakt dargestellt werden. Das ist insbesondere im Rahmen einer Methodenentwicklung außerordentlich nützlich, da viele apparative Parameter im Beugungsprozess maßstabsgetreu eingezeichnet werden können.

---

<sup>39</sup> In diesem Punkt wurde leider keine Automatisierung erreicht, d.h. das Programm kann nicht selbständig erkennen, ob mehr Reflexe im Scan vorhanden sind als erwartet. Schon aus diesem Grunde ist nach einer seriellen Verarbeitung von vielen Datensätzen anschließend eine grafische Inspektion in der „Diagrammansicht“ notwendig. Werden zusätzliche Reflexe vermutet, so kann das bestehende Verfeinerungsmodell durch Aufrufen des Verfeinerungsdialogs aus der Diagrammansicht auf schnelle Weise erweitert und nachverfeinert werden.



Anhand Abb. 3-2 sollen die wichtigsten Parameter diskutiert werden. Die Zeichnung repräsentiert die Verhältnisse in der Beugungsebene des Diffraktometers, d.h. von der Ewaldkugel ist nur der Äquatorkreis (gelb) zu sehen, die z-Höhe von Elementen ist nicht abzulesen. Da für die Untersuchungen der modulierten Struktur in dieser Arbeit mit Hilfe der Röntgenbeugung eine  $\text{MoK}\alpha$ -Röhre verwendet wurde, die kein streng monochromatisches Röntgenlicht, sondern eine Wellenlängenverteilung mit zwei ausgeprägten Maxima bei  $\lambda_{\text{K}\alpha 1}$  und  $\lambda_{\text{K}\alpha 2}$  mit  $I_{\text{K}\alpha 2} \approx 0.5 I_{\text{K}\alpha 1}$  liefert, sind für die beabsichtigten Detaildiskussionen zwei Ewaldkreise zu sehen:

Der rot eingezeichnete, kleinere Kreis hat den Radius  $r_2 = 1/\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1.40146 [\text{\AA}^{-1}]$ , der schwarze, größere Kreis  $r_1 = 1/\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.40992 [\text{\AA}^{-1}]$ . Für die in Corel Draw erstellte Zeichnung wurden beide Kreise mit einem Maßstabsfaktor  $M_F = 1773.15 \text{ mm} \cdot \text{\AA}$  zu  $r_{\alpha 1} = 2500 \text{ mm}$  und  $r_{\alpha 2} = 2485 \text{ mm}$  skaliert, so dass eine sehr detailreiche Zeichnung ermöglicht wurde, die in Abb. 3-2 wiederum auf Textbreite herunter skaliert wurde. In der linken Bildhälfte werden die wichtigsten Größen eingeführt. Bei M befindet sich der Mittelpunkt der Ewaldkreise (reziproker Raum) sowie des realen Kristalls (direkter Raum). Da die parallelen Vektoren  $\mathbf{k}_0$  des Pri-

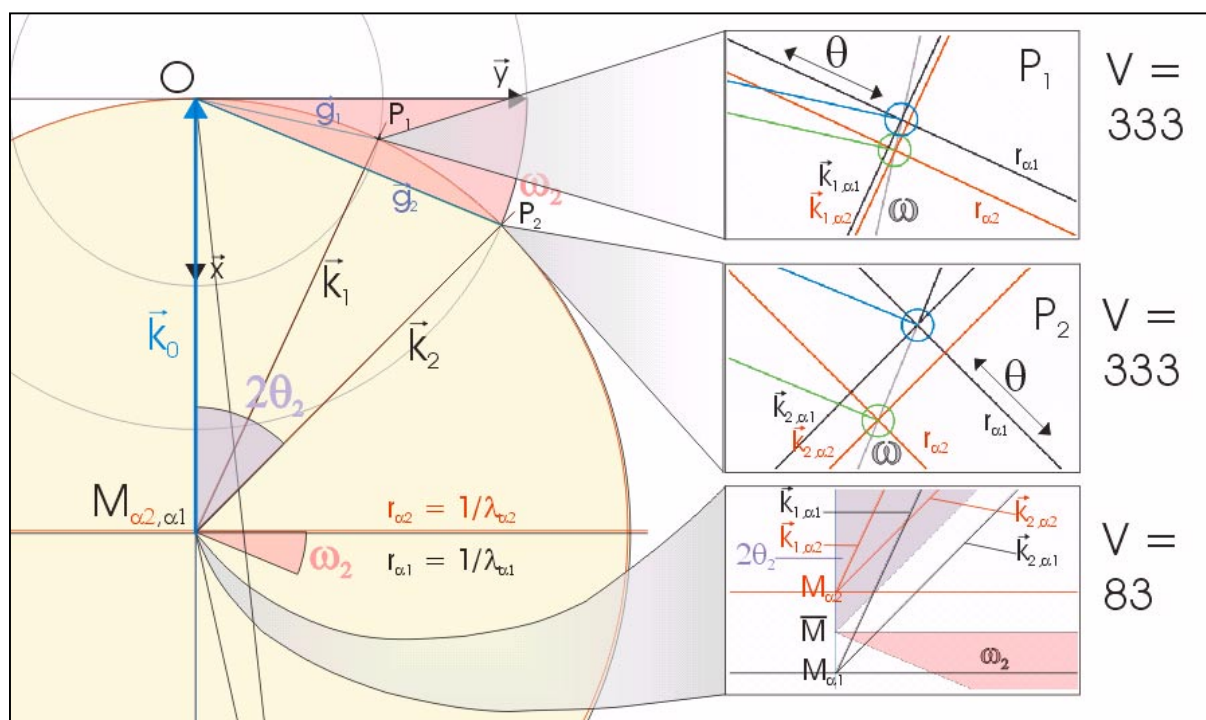


Abb. 3-2: **Links:** Ewaldkreis gelb gefüllt. Roter Rand, innen =  $r_2$ , schwarzer Rand, außen =  $r_1$ . M = Kristall- und Ewaldkreismittelpunkt.  $\mathbf{k}_0$  = Primärstrahl,  $\mathbf{k}_{1,2}$  = gebeugter Strahl zu  $P_{1,2}$ .  $\mathbf{g}_{1,2}$  = reziproke Gittervektoren zu  $P_{1,2}$ . O = Ursprung des reziproken Gitters.  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$  = Goniometerachsensystem.  $2\theta_2$  = Beugungswinkel zu  $P_2$ .  $\omega_2$  = Goniometerdrehwinkel, um  $P_2$  in Beugungsstellung zu bringen. Graue Kreise um O = Pfad von  $P_1$  und  $P_2$  bei Drehung um  $\omega$ .  
**Rechts:** Vergrößerungen um Faktor V für drei markante Punkte. **Oben, Mitte:**  $P_{1,2}$ : Bei Drehung des Kristalls um  $\omega$  wandert  $P_1$  bzw.  $P_2$  entlang der grauen  $\omega$ -Kreislinie von der blauen Position zur grünen Position um den Betrag  $\Delta\omega$  und  $\Delta 2\theta$ . Beim Durchwandern der Ewaldoberfläche bei  $r_{\alpha 1}$  ( $K_{\alpha 1}$ ) und  $r_{\alpha 2}$  ( $K_{\alpha 2}$ ) entstehen in  $I(\omega)$  nacheinander zwei Maxima. Bei  $P_1$  sind diese nicht auflösbar, bei  $P_2$  sind sie deutlich separiert. **Unten:** Die beiden Ewaldkugeln für  $k_{\alpha 1}$  und  $k_{\alpha 2}$  haben unterschiedliche Mittelpunkte. Beugungspositionen werden mit  $K_{\bar{a}}$  von  $\bar{M}$  ausgehend berechnet.

märstrahls für beide Wellenlängen und somit für beide Kreise im Ursprung  $\mathbf{O} = (0,0,0)$  des reziproken Gitters enden müssen, liegt  $M_{\alpha 2}$  (rot) etwas höher als  $M_{\alpha 1}$  (schwarz), wie insbesondere der Detailvergrößerung rechts unten im Bild entnommen werden kann.  $\mathbf{O}$  ist gleichzeitig der Ursprung des rechtshändigen, kartesischen Diffraktometerkoordinatensystems, von dem nur die Richtungen von  $\mathbf{x}$  und  $\mathbf{y}$  schwarz eingezeichnet sind.

Bei dem beispielhaft eingezeichneten Punkt  $P_1$  endet der reziproke Gittervektor  $\mathbf{g}_1$ , bei  $P_2$  endet  $\mathbf{g}_2$ . Um einen beliebigen reziproken Gitterpunkt  $P$  in Beugungsstellung zu bringen, genügt es, den Kristall und parallel dazu das reziproke Gitter so um die Goniometerachsen zu drehen, dass  $P$  auf der Oberfläche der Ewaldkugel, hier also dem Ewaldkreis zu liegen kommt. Bei den gängigen Diffraktometern mit nulldimensionalen Detektoren (z.B. Zählrohr) ist es erforderlich, zunächst eine Kombination von Drehungen um verschiedene Goniometerachsen durchzuführen, die den reziproken Gitterpunkt in die hier gezeigte Beugungsebene des Diffraktometers, also in die Äquatorialebene der Ewaldkugel bringen:

Bei Vierkreisgoniometern kreuzen sich alle erforderlichen Goniometerachsen sowohl im Kristall als auch im Ursprung des Diffraktometersystems, also auch im Ursprung des reziproken Gitters. Beim hier verwendeten Diffraktometertyp CAD4 wird der Kristall z.B. im Standardmessmodus *bisecting mode* zunächst um eine vertikale Achse  $\varphi$  gedreht, bis  $P$  in der  $y$ - $z$ -Ebene des Diffraktometers zu liegen kommt, dann um die parallel  $\mathbf{x}$  zeigende Achse  $\chi$ , bis  $P$  parallel zur  $y$ -Achse zeigt. Von dieser Stellung aus wird der Kristall um  $\omega$  in die Beugungsstellung gedreht, wobei im *bisecting mode*  $\omega = \theta$  ist. Von den drei genannten Winkeln  $\varphi$ ,  $\chi$  und  $\omega$  ist nur  $\omega_2$  für den reziproken Gitterpunkt  $P_2$  rosafarben eingezeichnet.  $P_2$  ist in Beugungsstellung, der abgebeugte Strahl  $\mathbf{k}_2$  zeigt von  $M$  auf  $P_2$  und schließt mit  $\mathbf{k}_0$  den Beugungswinkel  $2\theta_2$  ein. Da  $P_2$  ein reziproker Gitterpunkt und in Beugungsstellung ist, gilt die Beugungsbedingung  $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_0 = \mathbf{g}_2$ .

Die Konsequenzen dessen, dass die Primärstrahlung von Laborröntgenanoden üblicherweise eine Wellenlängenverteilung mit zwei  $I(\lambda)$ -Maxima bei  $\lambda_{K\alpha 1}$  und  $\lambda_{K\alpha 2}$  aufweisen, können anhand der drei Vergrößerungen diskutiert werden. Wie bereits erwähnt wurde, fallen die Mittelpunkte  $M_{\alpha 1}$  und  $M_{\alpha 2}$  nicht aufeinander, was rechts unten in der 83-fachen Vergrößerung des zentralen Bereiches gut zu sehen ist. Die Beugungsvektoren  $\mathbf{k}_1$  und  $\mathbf{k}_2$  haben daher für die beiden Ewaldkreise jeweils verschiedene Ursprünge, weshalb beide zweimal eingezeichnet sind – einmal rot und einmal schwarz. Dies führt zu einem Abbildungsfehler des Winkels  $\Delta 2\theta$  zwischen dem roten Vektor  $\mathbf{k}_{1,\alpha 2}$  und dem schwarzen  $\mathbf{k}_{1,\alpha 1}$ , bzw. dem roten  $\mathbf{k}_{2,\alpha 2}$  und dem schwarzen  $\mathbf{k}_{2,\alpha 1}$ , denn  $\Delta 2\theta$  sollte exakt doppelt so groß sein wie  $\Delta\omega$  (s.u.). Dass dies in der exakten Zeichnung nicht korrekt wiedergegeben wird, zeigt sich in den beiden mit dem Vergrößerungsfaktor  $V = 333$  gezeichneten Details darüber besonders gut. Der Winkel zwi-

schen den roten und den schwarzen Varianten von  $\mathbf{k}_1$  bzw.  $\mathbf{k}_2$  ist zwar korrekt  $= \Delta 2\theta$ , aber da der Schnittpunkt der Geraden nicht bei M liegt, erscheint  $\Delta 2\theta$  kleiner als  $\Delta\omega$ . Im direkten Vergleich der beiden Detailausschnitte um die in Beugungsstellung befindlichen Punkte  $P_1$  und  $P_2$  herum wird trotzdem die allgemeine Beugungswinkelabhängigkeit der Situation klar:

Der jeweilige reziproke Gitterpunkt P wurde zweimal in den beiden zu  $\lambda_{K\alpha 1}$  und  $\lambda_{K\alpha 2}$  gehörigen Beugungsstellungen eingezeichnet. Der blaue Kreis markiert die Beugungsstellung von P auf dem Ewaldkreis  $r_{\alpha 1}$ , der grüne Kreis diejenige auf  $r_{\alpha 2}$ . Da P durch den reziproken Gittervektor  $\mathbf{g}$  einen festen Abstand zum Ursprung  $\mathbf{O}$  hat, wandert P bei einer Drehung um  $\omega$  auf dem grau markierten Kreispfad. Hierdurch sind die beiden Beugungspositionen fixiert und sie unterscheiden sich um ein  $\Delta\omega$  und ein  $\Delta 2\theta$ . Da  $\omega$  verwendet wird, um den Kristall mit  $\omega = \theta$  in Beugungsposition zu bringen, ergibt sich die Beziehung  $\Delta\omega = \Delta\theta$  bzw.  $\Delta\omega = \frac{1}{2}\Delta 2\theta$ . Beide Größen wachsen kontinuierlich mit  $\theta$ , da der Abstand zwischen den beiden Ewaldkreisen kontinuierlich wächst, wie in der Zeichnung unmittelbar zu sehen und durch die Konstruktionsvorschrift der Ewaldkonstruktion einsichtig ist. Die genaue Berechnung von  $\Delta\omega(\theta)$  bzw.  $\Delta 2\theta(\theta)$  erfolgt in Abschnitt 3.3.3.2 mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung.

### 3.3.2 Normale Integration von Intensitäten und Beiträge zum Beugungsprofil eines Reflexes

Die Dicke der Ewaldkugelschale wird dominiert von der durch  $\lambda_{K\alpha 1}$  und  $\lambda_{K\alpha 2}$  verursachten Aufspaltung. Daher wurden die beiden zugehörigen Kreise mit den Radien  $r_{\alpha 1}$  und  $r_{\alpha 2}$  in Abb. 3-2 mit der Strichdicke des verwendeten Stifts eingezeichnet, um die Darstellung einigermaßen klar zu halten. In Wirklichkeit stellen  $\lambda_{K\alpha 1}$  und  $\lambda_{K\alpha 2}$  nur die Maxima einer Verteilung  $I(\lambda)$  dar, was in der Zeichnung durch eine Variation der Farbintensität quer zu den Kreisstrichen symbolisiert werden könnte. Die Ewaldkugelschale hat also eine endliche Dicke und zeigt innerhalb dieser Dicke eine  $I(\lambda)$ -Abhängigkeit. Die reziproken Gitterpunkte haben durch probenbedingte Effekte ebenfalls eine endliche Ausdehnung und somit eine ortsabhängige Dichte. Diese Effekte werden weiter unten in diesem Abschnitt behandelt. Das wichtigste Resultat ist, dass die zu messenden Reflexe eine endliche Breite mit einer Intensitätsverteilung haben, die je nach Beugungswinkel und Probenbeschaffenheit eines oder zwei aufgelöste Maxima zeigen.

Das Beugungsprofil eines Reflexes wird üblicherweise abgetastet, indem der reziproke Gitterpunkt mit konstanter Winkelgeschwindigkeit bzw. schrittweise mit konstanten Messzei-

ten/ Schritt durch eine Drehung um  $\omega$  oder eine gekoppelte  $\omega$ - $x\theta$ -Drehung<sup>40</sup> von einer Position diesseits der Ewaldkugelschale in eine jenseitige Position verfahren wird. Der Detektor muss stets hinreichend weit geöffnet sein, um den in Richtung Detektor projizierten Querschnitt des reziproken Gitterpunktes komplett zu erfassen. Die abgebeugte Intensität wird während eines solchen Scans zeit- bzw. ortsabhängig aufgezeichnet.

Die integrale Nettointensität wird dabei ermittelt, indem von der Gesamtintensität, die während des Scans in den Detektor fiel, die Untergrundstreuung subtrahiert wird (F 4-26, S. 206). Sie wird im jeweiligen Scanabschnitt diesseits und jenseits des Beugungsbereiches ermittelt. Dieses Verfahren setzt voraus, dass die Reflexe hinreichend scharf und getrennt zu messen sind. Wenn das der Fall ist, interessieren üblicherweise nur die integrierten Intensitäten des Kristalls. Dann sind sämtliche Betrachtungen dieses Kapitels nicht weiter notwendig, da es sich um ein Routineverfahren handelt. In den vorliegenden Proben ist das aber nicht der Fall, wie oben bereits gesagt wurde, wodurch die detaillierte Behandlung der Problematik in den folgenden Abschnitten gerechtfertigt erscheint.

Der Beugungsvorgang entspricht einer Faltung der Dichtefunktion des reziproken Gitterpunktes mit der Dichtefunktion der Ewaldkugelschale. Das Reflexprofil wird durch die Eigenschaften der beiden Dichtefunktionen wie folgt beeinflusst<sup>41</sup>:

- A. Bestandteile der Dichtefunktion der Ewaldkugelschale (Geräteprofil):
  1. Die spektrale Verteilung  $I(\lambda)$  der Röntgenanode: Die Funktion weist für Laborgeräte typischerweise Lorentz-ähnliche Verteilungen um  $\lambda_{K\alpha 1}$  und  $\lambda_{K\alpha 2}$  mit jeweils einer spektralen Breite von  $0.52 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$  auf (SNYDER, 1995), was zu einer Verteilung der Ewaldradien von  $r_2 = 1/\lambda_{K\alpha 2} = 1.40146(102) [\text{\AA}^{-1}]$  bzw.  $r_1 = 1/\lambda_{K\alpha 1} = 1.40992(103) [\text{\AA}^{-1}]$  führt. Dieser Charakter wird durch die Faltung an das  $I(\omega, \theta)$ -Profil weiter gegeben. Die Reflexverbreiterungen  $\Delta 2\theta_\lambda$  und  $\Delta \omega_\lambda$  korrelieren beide positiv mit  $2\theta$ , wie bereits im vorherigen Abschnitt festgestellt wurde.
- B. Unklare Zuordnung: Divergenz des Primärstrahls und Habitus-bedingte Verbreiterung:<sup>42</sup>
  2. In Laboreinkristallbeugungsexperimenten wird die Röntgenröhre üblicherweise im Punktfokus betrieben, d.h. das rechteckige Abbild der Glühkathode auf der Anode tritt unter flachem Winkel zur Längsachse des Rechtecks annähernd punktförmig

<sup>40</sup>  $x$  bezeichnet den Kopplungsfaktor der  $\omega$ - und  $\theta$ -Kreise und variiert von 0 bis 2.

<sup>41</sup> Hierbei wird vorausgesetzt, dass der Kristall im vollen Umfang im Primärstrahl „badet“, dass der Primärstrahlquerschnitt bezüglich der Intensitätsverteilung homogen ist und dass der Detektor im genannten Sinne weit genug geöffnet ist.

<sup>42</sup> Die Divergenz wird üblicherweise dem Geräteprofil zugeordnet, was auf den ersten Blick plausibel ist. Hier wird jedoch gezeigt, dass die Divergenz letztlich durch die Probe bestimmt ist.

durch das kreisförmige Blendenfenster und breitet sich divergierend, also mit einem Öffnungswinkel  $\gamma$  in Richtung der Probe aus. Wie im Weiteren diskutiert wird, ist der hierdurch bedingte Beitrag zum abgebeugten Profil nicht vom Beitrag des Kristallhabitus zu trennen.

Zu diesem Ergebnis kommt man, wenn man gemäß der stark überzeichneten Verhältnisse in Abb. 3-3 im realen Raum die Wege verfolgt, die monochromatisches

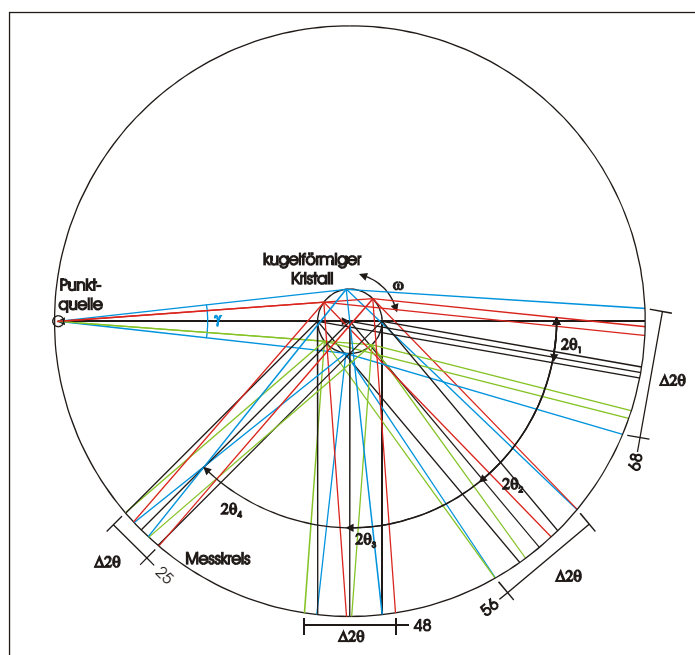


Abb. 3-3: Verbreiterung von Reflexprofilen durch Divergenz  $\gamma$  und Kristallhabitus. Um den Effekt zu isolieren, wird monochromatische Strahlung angenommen. Die Einzelstrahlen der drei eingezeichneten Bündel beugen alle exakt bei  $2\theta_1$ ,  $2\theta_2$ ,  $2\theta_3$  bzw.  $2\theta_4$ . Die negative Änderung der Strahldurchmesser mit  $2\theta$  wird durch die Maßzahlen deutlich (willkürliche Einheiten).

Röntgenlicht – ausgehend von einer punktförmigen Quelle – bei der Beugung an verschiedenen Volumenelementen des Kristalls unter dem Winkel  $2\theta$  nimmt. Alle Strahlen sind so eingezeichnet, dass für die gleiche Netzebenenschar  $(hkl)$  stets exakt der gleiche Winkel  $2\theta$  auftritt. Da die von den blauen Extremstrahlen erfassten Volumenelemente unter einem Winkel  $\pm\gamma/2$  bestrahlt werden, ist daher unabhängig von  $2\theta$  eine Drehung  $\Delta\omega_{HD} = \mp\gamma/2$  erforderlich, um das Volumenelement in Beugungstellung zu bringen. Bezüglich  $\Delta 2\theta$  ist die Breite eines Reflexes bei sehr kleinen Beugungswinkeln durch die Zentralprojektion des Kristallhabitus

auf den Messkreis bestimmt. Mit wachsendem  $2\theta$  korreliert  $\Delta 2\theta_{HD}$  des abgebeugten Strahls negativ, wie die Maßzahlen der Strahldurchmesser an der Position des Messkreises verdeutlichen, bis  $\Delta 2\theta_{HD} = 0^\circ$  bei  $2\theta = 180^\circ$  erreicht.

Zum reinen Effekt der Ausdehnung des Kristalls: In einem streng monochromatischen und streng parallelen Strahlenbündel würde kein Beitrag zur Breite in  $\omega$  resultieren, aber eine Habitus-bedingte Breite  $\Delta 2\theta_H$  und eine Habitus-spezifische Form der Strahlquerschnittsdichte, die mit der Parallelprojektion der Kristalldichte in Richtung des abgebeugten Strahls skaliert. Zur Vereinfachung der zu beschreibenden Verhältnisse ist daher der vorteilhafteste Habitus der einer Kugel.

Ein „reiner Effekt der Divergenz“ existiert dagegen nicht, da die Divergenz des Primärstrahls nur dadurch eine Wirkung zeitigt, dass die Probe eine Ausdehnung

hat. Insgesamt lässt sich also die Wirkung des Mischeffektes durch eine Veränderung der Dichtefunktion des reziproken Gitterpunktes beschreiben. Der Habitus bewirkt eine von Null verschiedene Verbreiterung des Gitterpunktdurchmessers  $\Delta 2\theta$  und die davon nicht zu trennende Divergenz führt sowohl zu einer Abhängigkeit  $\Delta 2\theta(2\theta)$  als auch zu einem konstanten Beitrag  $\Delta\omega$ . Eine Quantifizierung der daraus kombinierten Größen  $\Delta 2\theta_{\text{HD}}$  und  $\Delta\omega_{\text{HD}}$  erfolgt in Abschnitt 3.3.3, wo deutlich wird, dass dieser Anteil die Breite  $\Delta 2\theta$  von Reflexen ferngeordneter Proben bei kleinen  $2\theta$  dominiert.

- C. Bestandteile der Dichtefunktion der reziproken Gitterpunkte (Probenprofil):
3. Mosaizität: Die Verteilung der durch Kleinwinkelkorngrenzen gegeneinander verkippten Subdomänen im Kristall bewirkt bei homogener Verteilung eine homogene, *zweidimensionale* Verbreiterung der reziproken Gitterpunkte<sup>43</sup>. Die Fläche ist ein Kugeloberflächensegment mit dem Ursprung des reziproken Gitters als Kugelzentrum und dem reziproken Gittervektor als Radius<sup>44</sup>. Da alle Subdomänen bei dem gleichen Glanzwinkel  $\theta$  beugen, liefert dies in reiner Form keinen Beitrag zu  $\Delta 2\theta$ , sondern ausschließlich ein  $\Delta\omega$ . Da außerdem alle reziproken Gitterpunkte von der gleichen Verteilung betroffen sind, aber unterschiedliche Abstände vom Ursprung haben, ist die Flächengröße eine Funktion des jeweiligen Gittervektorbeitrages, während der Öffnungswinkel des Oberflächensegmentes konstant ist. Infolge des konstanten Öffnungswinkels ist der Beitrag  $\Delta\omega_{\text{M}}$  zum erforderlichen Scanwinkel bezüglich  $2\theta$  ebenfalls konstant. Die Mosaikbreite beeinflusst daher die erforderliche Scanbreite in  $[\omega]$  mit einem konstanten Beitrag  $\Delta\omega_{\text{M}}$ , während sie es erforderlich macht, die Blende in z-Richtung des Diffraktometersystems so weit zu öffnen, dass auch bei hohen Beugungswinkeln der vollständige Querschnitt des reziproken Gitterpunktes in die Blendenöffnung fällt.
  4. Fernordnung/ Kohärenzlänge<sup>45</sup>: Dieser Effekt beruht auf der durch die Gitterfunktion  $G(\mathbf{h})$  bedingten Verteilung des reziproken Gitterpunktes.  $G$  ist für Kristalle, deren Mikrodomänendurchmesser deutlich größer sind als die Kohärenzlänge der Röntgenwellen, annähernd eine Deltafunktion, d.h. die reziproken Gitterpunkte

<sup>43</sup> Bei unregelmäßiger Verteilung der Subdomänen (z.B. durch mehrere, leicht gegeneinander verkippte Individuen) resultiert eine unregelmäßige, aber ebenfalls zweidimensionale Dichtefunktion in der gleichen Ebene um den reziproken Gitterpunkt herum, die zu einem unregelmäßigen Profil führt.

<sup>44</sup> Im Grenzfall einer Pulverprobe wird der reziproke Gitterpunkt auf die gesamte Kugeloberfläche verteilt!

<sup>45</sup> Nach MASSA (1994) kann man sich ein Röntgenquant in der Primärstrahlung als kurzen, kohärenten Wellenzug von wenigen 100 Å Länge vorstellen. Die Kohärenzlänge der Struktur wird hier demgegenüber als die mittlere Zahl der kohärent streuenden Periodizitäten der Struktur verstanden. Sie kann z.B. durch Baufehler intern begrenzt sein.

sind annähernd punktförmig. Für Kristalle mit kleineren Domänen treten Verbreiterungen auf, die je nach Symmetrie der Fernordnung kugelsymmetrisch oder anisotrop sein können. Die für die experimentelle Beobachtung wichtigste Konsequenz einer derartigen Verbreiterung ist es, dass sich die Abhängigkeit der Reflexbreite (in  $[\circ]$  des Scanwinkels  $\omega$ ) von  $2\theta$  umkehrt! Da dieser Effekt für die Satellitenreflexe der hier untersuchten Proben ausschlaggebend zu sein scheint, erfolgt eine detailliertere Diskussion in den Abschnitten 3.3.5 und 3.3.7.1.

5. Gitterverzerrung: Treten im Kristall erhebliche Verzerrungen auf, z.B. nach Abschrecken von hoher Temperatur oder durch eine so große Subdomänenwanddichte, dass die Fernordnung die Schwelle der Kohärenzlänge der Röntgenwellen unterschreitet, dann resultiert eine Variation der Identitätsabstände in erheblichen Volumenanteilen des Kristalls. Änderungen der d-Werte sind gleichbedeutend mit einer Änderung des Gitterpunktabstandes zum Ursprung des reziproken Gitters, d.h. die Dichte des reziproken Gitterpunktes erfährt eine Verteilung parallel zum reziproken Ursprungs-Gittervektor  $\mathbf{g}_0$ . Der Effekt ist somit komplementär zum Effekt der Mosaizität. Nach SNYDER (1995) wird die Verteilung meistens als Gaußförmig angenommen, was aber nicht zwangsläufig so sein muss, wie der Autor an einem Beispiel nachweist.

Schließlich können auch Absorptionseffekte das Beugungsprofil massiv verändern. Solange jedoch der Primärstrahl nur zu einem geringen Bruchteil durch den Kristall absorbiert wird, wirken sich Absorptionseffekte im Querschnitt des abgebeugten Strahls weniger auf das zu messende  $I(\omega, \theta)$ -Profil aus als auf die integrale Intensität. Das Experiment sollte unter dieser Bedingung durchgeführt werden.

Prinzipiell sind die genannten Effekte gemäß der obigen Beschreibungen anhand ihrer charakteristischen Einflüsse auf das Beugungsbild unterscheidbar, wobei sich die Beiträge der verschiedenen Effekte zu einander verhalten wie eine mathematische Mehrfachfaltung. In der Praxis können spannungsfreie, gut ferngeordnete Standardproben mit nicht allzu gravierender, aber hinreichender Mosaikstruktur (zur Vermeidung von Extinktionseffekten) oder auch *raytracing*-Verfahren (ähnlich wie Abb. 3-3) verwendet werden, um das Erscheinungsbild der Gerätefunktion im Beugungsprofil zu ermitteln. Im Vergleich mit diesem „Geräteprofil“ lassen sich dann gegebenenfalls die anderen Effekte studieren.

### 3.3.3 Entstehung normaler Reflexbreiten

In diesem Abschnitt werden die Beiträge der einzelnen Einflüsse auf das normale Reflexprofil so weit wie möglich quantifiziert, um im folgenden Abschnitt die Ursache der Ver-

breiterung der Satellitenreflexe herausarbeiten zu können. Außerdem sind diese Überlegungen wertvoll für die Entwicklung des in Kap. 4 vorgestellten speziellen Messverfahrens, dass durch die Reflexverbreiterung notwendig wurde, sowie für die Extraktion der Daten aus diesen speziellen Scans in Abschnitt 4.4.

Hier sollen nur die Beiträge behandelt werden, die gemäß der behandelten Charakteristika tatsächlich Anteil an der beobachteten Reflexbreite haben. Vor dem Hintergrund obiger Charakteristika von Reflexverbreiterungen lassen sich folgende Effekte als Ursache für die Verbreiterung der Satelliten ausschließen:

- Die Gerätefunktion wird durch die Probe nicht beeinflusst. Sie ist jedoch immer Bestandteil des Reflexprofils und muss daher hier diskutiert werden.
- Absorptionseffekte wirken sich im korrekt durchgeführten Experiment nicht auf das Profil aus. Daher Diskussion nicht erforderlich.
- Die Mosaizität müsste sich auf alle Reflexklassen gleichermaßen auswirken. Die Reflexe auf den Präzessionsaufnahmen müssten außerdem Ausschnitte von Kugeloberflächensegmenten sein. Diskussion nicht erforderlich.
- Gitterverzerrungen sollten sich außer im weiter unten diskutierten Sinne einer Begleiterscheinung geringer Kohärenzlängen ebenfalls gleichermaßen auf alle Reflexklassen auswirken. Diskussion nicht erforderlich.

### 3.3.3.1 *Habitus und Divergenz*

Zunächst werden die Beiträge  $\Delta 2\theta_{\text{HD}}$  und  $\Delta \omega_{\text{HD}}$  des Habitus kugelförmiger Kristalle im divergenten Strahl auf die Reflexbreite bestimmt. Unter Zuhilfenahme der Zeichnung in Abb. 3-4 (unten) lassen sich deren Beiträge bei monochromatischem Primärstrahl ermitteln. Geht man von einer punktförmigen Quelle aus und nimmt an, dass der Monochromator die Divergenz nicht wesentlich verändert, ist der Öffnungswinkel  $\gamma$  und somit  $\Delta \omega_{\text{HD}}$  (vgl. 3.3.2):

$$\gamma = \Delta \omega_{\text{HD}} = 2 \cdot \arctan(0.5 d_{\text{XX}} / d_{\text{R}}) \quad F 3-2$$

Für den hier untersuchten, annähernd zu einer Kugel geschliffenen Kristall K7 mit  $d_{\text{XX}} = 0.7 \text{ mm}$  und  $d_{\text{R}} = 220 \text{ mm}$  resultiert  $\Delta \omega_{\text{HD}} = \gamma = 0.182^\circ$ , und zwar nach den Ausführungen im vorangegangenen Abschnitt für alle Beugungswinkel. Zur Bestimmung von  $\Delta 2\theta_{\text{HD}}$  bei kleinen Beugungswinkeln ist die Zentralprojektion des Habitus auf den Messkreisumfang zu betrachten. Sie hat einen Durchmesser  $d_{\text{p}}$  von:

$$d_{\text{p}} = 2 \cdot d_{\text{F}} \cdot \tan(\gamma/2) \quad F 3-3$$

D.h. am CAD4 mit  $d_{\text{F}} = 395 \text{ mm}$  ist  $d_{\text{p}} = 1.26 \text{ mm}$ , was der minimal erforderlichen Öffnung der Blende ohne Berücksichtigung der anderen Effekte entspricht. Daraus kann mit



Hilfe des Messkreisradius  $r_M = 175$  mm der minimal erforderliche Öffnungswinkel  $\Delta 2\theta_{HD}$  der Blende bei kleinen  $2\theta$  berechnet werden:

$$\Delta 2\theta(2\theta=0) = \Delta 2\theta_{HD} = 2 \cdot \arctan(0.5 \cdot d_p / r_M) \quad F 3-4$$

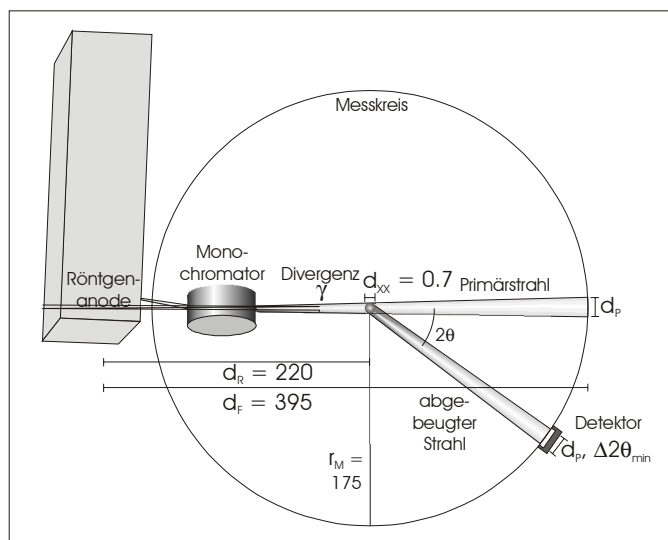


Abb. 3-4: Habitusbedingte Verbreiterung des abgebeugten Strahls am CAD4. Zahlenwerte in [mm].

Im vorliegenden Falle resultiert  $\Delta 2\theta_{HD}(2\theta=0) = 0.411^\circ$ . Wie die Diskussion zum  $2\theta$ -abhängigen kombinierten Effekt von Divergenz und Habitus zu Abb. 3-3 im vorherigen Abschnitt gezeigt hat, vermindert sich für diesen Effekt der horizontale Durchmesser des abgebeugten Strahls mit zunehmendem Beugungswinkel. Die untere Grenze für den horizontalen Durchmesser ist durch die Beugungssituation bei  $2\theta = 180^\circ$  gegeben. In dieser Stellung wird jeder

Strahl in der horizontalen Ebene auf seinen Ursprung zurück geworfen, d.h. die horizontale Ausdehnung entspricht dem Durchmesser des divergenten Primärstrahls im Abstand  $r_M$  vom Kristall. Wäre  $d_R = r_M$ , hätte er also den gleichen Durchmesser wie die punktförmige Quelle.

Der vertikale Durchmesser des abgebeugten Strahls ist dagegen  $2\theta$ -unabhängig und entspricht bei jedem Beugungswinkel dem vertikalen Durchmesser der Zentralprojektion des Kristalls von der punktförmigen Quelle auf den Messkreis. Mit der vertikalen Divergenz  $\gamma_V$  des Primärstrahls resultiert in Analogie zu F 3-3:

$$d_{pV} = 2 \cdot d_F \cdot \tan(\gamma_V / 2) \quad F 3-5$$

Bei einem kugelförmigen Kristall und punktförmiger Quelle ist  $\gamma_V = \gamma$ .

Im hier untersuchten Beispiel eines kugelförmigen Kristalls mit einem Durchmesser von 0.7 mm beträgt die durch Habitus und Divergenz bedingte Breite  $\Delta \omega_{HD}$  also  $= 0.182^\circ$ ,  $\Delta 2\theta_{HD}$  variiert von  $0.411^\circ$  bei  $2\theta = 0^\circ$  bis  $0^\circ$  bei  $2\theta = 180^\circ$  und die minimal erforderliche horizontale Öffnung  $\Delta b_{HD}$  der Schlitzblende von 1.26 bis 0 mm. Aus diesen Extremwerten und den Maßzahlen der Strahldurchmesser in Abb. 3-4 resultiert in erster Näherung eine lineare Abhängigkeit für  $\Delta b_{HD}(2\theta)$ , die sich wie folgt beschreiben lässt:

$$\Delta b_{HD} = d_p \cdot (180 - 2\theta) / 180 \quad F 3-6$$

Die vertikale Öffnung der Blende muss bei jedem Beugungswinkel mindestens 1.26 mm betragen.

### 3.3.3.2 Reflexaufspaltung bei einer Wellenlängenverteilung $I(\lambda)$ von Laboranoden

Den Detailvergrößerungen in Abb. 3-2 war bereits zu entnehmen, dass die Winkelbereiche  $\Delta 2\theta$  und  $\Delta\omega$ , die ein punktförmiger reziproker Gitterpunkt beim Durchschreiten der Ewaldkugelschale überstreicht, Funktionen des Beugungswinkels  $2\theta$  sind. Das Phänomen ist auch aus der Pulverbeugung bestens bekannt: Mit dem Beugungswinkel  $2\theta$  spalten die Reflexe zunehmend in zwei separate Reflexe mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1 auf. Die beiden  $\lambda_{K\alpha 1}$  und  $\lambda_{K\alpha 2}$  zuzuordnenden Ewaldkreise separieren sich entsprechend mit zunehmendem  $2\theta$ .

Wie bereits angegeben wurde, ist  $\Delta\omega(\theta) = \Delta\theta(\theta)$  bzw.  $\frac{1}{2}\Delta 2\theta(2\theta)$ . Für die beiden Wellenlängen  $\lambda_{K\alpha 1}$  und  $\lambda_{K\alpha 2}$  ergibt sich durch Auflösung der Bragg'schen Gleichung nach  $d$ :  $d = \lambda_{K\alpha 1} / 2\sin(\theta_1) = \lambda_{K\alpha 2} / 2\sin(\theta_2)$ . Daraus resultiert  $\theta_2 = \arcsin(\lambda_{K\alpha 2} * \sin(\theta_1) / \lambda_{K\alpha 1})$  und folglich für die wellenlängenabhängigen Beiträge  $\Delta 2\theta_\lambda(2\theta_1)$  und  $\Delta\omega_\lambda(\theta_1)$  die Gleichungen

$$\Delta 2\theta_\lambda(2\theta_1) [^\circ] = 2\theta_2 - 2\theta_1 = 2 * \arcsin(\lambda_{K\alpha 2} * \sin(\theta_1) / \lambda_{K\alpha 1}) - 2\theta_1 \quad F\ 3-7$$

$$\Delta\omega_\lambda(\theta_1) [^\circ] = \theta_2 - \theta_1 = \arcsin(\lambda_{K\alpha 2} * \sin(\theta_1) / \lambda_{K\alpha 1}) - \theta_1 \quad F\ 3-8$$

Um auch für diesen Effekt die erforderliche Detektoröffnung zu ermitteln und die Abhängigkeit des Öffnungswinkels  $\Delta 2\theta_\lambda$  weiter unten mit den Einstellmöglichkeiten im Steuerprogramm des CAD4 vergleichen zu können, wird hier angegeben, welcher Blendenöffnung  $\Delta b_\lambda$  in [mm] dies bei einem Messkreisradius  $r_M$  von 175 mm entspricht. Näherungsweise gilt:

$$\Delta b_\lambda(2\theta_1) [\text{mm}] = r_M * \tan(\Delta 2\theta_\lambda) \quad F\ 3-9$$

Eine Darstellung der drei Funktionen findet sich weiter unten in Abb. 3-16. Verglichen mit den Beträgen  $\Delta 2\theta_{HD}$ ,  $\Delta\omega_{HD}$  und  $\Delta b_{HD}$  des Habitus-Divergenz-Effektes ist festzustellen, dass letzterer die Reflexbreite bei kleinen Beugungswinkeln dominiert, die Verteilung  $I(\lambda)$  dagegen bei zunehmendem  $2\theta$ .

### 3.3.4 Zur Faltung von Profilkfunktionen

Eine genaue Beschreibung der betrachteten Effekte auf die endgültige Reflexbreite und –form ist durch eine mathematische Mehrfachfaltung der beteiligten Dichtefunktionen möglich. Das setzt voraus, dass die analytische Form der beitragenden Funktionen bekannt ist. Das ist für die bisher beschriebenen Beiträge z.T. nicht der Fall, da die Verläufe der Dichtefunktionen  $I(\lambda)$  und  $I_{HD}(\omega, \theta)$  hier nicht näher bestimmt wurden. Wie sich weiter unten in Abschnitt 3.3.5 zeigt, ist dies auch nicht erforderlich, da durch die Koexistenz „normaler“ Reflexe der Über- und gemittelten Struktur und verbreiteter Satellitenreflexe eine „interne

Standardisierung“ des Normalprofils vorliegt<sup>46</sup>. Die Form des Normalprofils erwies sich im Experiment als Gauß-förmig. Das verbreiterte Reflexprofil der Satelliten hat dagegen annähernd eine Lorentzform, dessen Ursachen weiter unten diskutiert werden.

Die interessierende Größe ist  $\text{FWHM}_{\text{Lorentz}}$ , also der Anteil der Satellitenreflexbreite, der auf den Lorentzanteil des Profils zurückgeht. In diesem Abschnitt soll die Analyse der Satellitenreflexe so vorbereitet werden, dass sie auf einfache Weise in die beiden Bestandteile entfaltet werden können. Statt der Verfeinerung von Parametern der hierfür z.B. in der Rietveldanalyse verwendeten Voigtfunktion gegen die Satellitenprofile musste in dieser Untersuchung aus rein pragmatischen Gründen jedoch ein Verfahren ganz anderer Art entworfen werden. Da die Charaktere der gefalteten Profildfunktionen bekannt sind und in der vorliegenden Untersuchung nur eine halbquantitative Abschätzung ihrer Beiträge zur Reflexbreite erreicht werden soll, wird hier statt einer Entfaltung der umgekehrte Weg eingeschlagen.

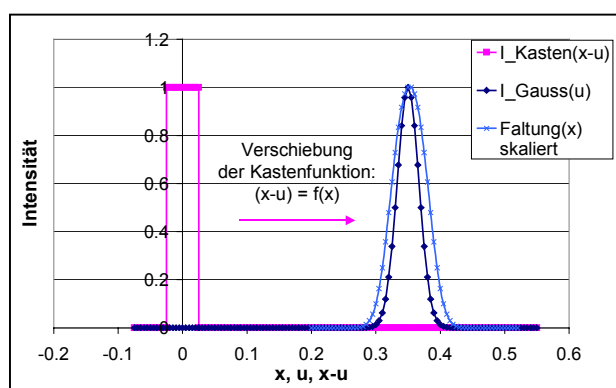


Abb. 3-5: Faltung einer Gaußfunktion mit einer Kastenfunktion. Die Basisbreiten der beiden Funktionen addieren sich zur Basisbreite der Faltung.

Zunächst sei die Definition der Faltung noch einmal anschaulich eingeführt. In Abb. 3-5 wird eine Kastenfunktion mit einer Gaußfunktion gefaltet, d.h. physikalisch gesehen wird ein Kasten (z.B. ein Detektorloch) an einer Gauß-förmigen Quelle (z.B. einer Röntgenlichtverteilung) vorbeigeschoben<sup>47</sup>. An der Stelle  $x$  sammelt der Kasten während des Verschiebens definitionsgemäß mit einem konstanten Faktor sämtliche

auf ihn entfallende Intensität. Allgemein hat die hier beschriebene Faltung folgende mathematische Definition:

$$f_3(x) = f_1(x) \otimes f_2(x) = \int f_1(u) \cdot f_2(x-u) du \quad F\ 3-10$$

Das Integral wurde zur Erstellung der Abbildungen dieses Abschnitts durch eine einfache numerische Integration ersetzt: Die Produktfunktion  $f_3$  wurde für ein gegebenes  $x$  an einigen Stützstellen berechnet und die resultierenden Werte wurden summiert, um den Funktionswert für  $f_3(x)$  zu ermitteln. Die Faltungsprofile sind daher hinsichtlich der Intensitäten

<sup>46</sup> Andernfalls könnte man natürlich auch auf eine separate Bestimmung des Normalprofils an einem ferngeordneten anderen Kristall ausweichen. Dies birgt allerdings einige Fehlerquellen: Zunächst müsste sichergestellt sein, dass der gleiche Habitus mit den gleichen Abmessungen vorliegt, da sonst unterschiedliche Breiten aufgrund der Habitus-Divergenz-Effekte resultieren. Die zweite Forderung, dass eine gleichartige Mosaizität vorliegt, wäre nur schwer zu erfüllen.

<sup>47</sup> Dies ist nur ein Berechnungsbeispiel und reflektiert nicht die Situation bei der Erfassung der Intensitäten an Einkristalldiffraktometern. Dort wird der reziproke Gitterpunkt  $\omega$ -abhängig durch die Ewaldkugelschale geführt, während der Detektor kontinuierlich den vollen Projektionsquerschnitt aufnimmt. Es findet also keine derartige Faltung statt.

nicht korrekt skaliert, was jedoch nicht weiter stört, da sie zum Vergleich mit den Originalprofilen ohnehin auf gleiche Höhe skaliert wurden. Die wichtigsten zu beobachtenden Eigenschaften von  $f_3$  sind:

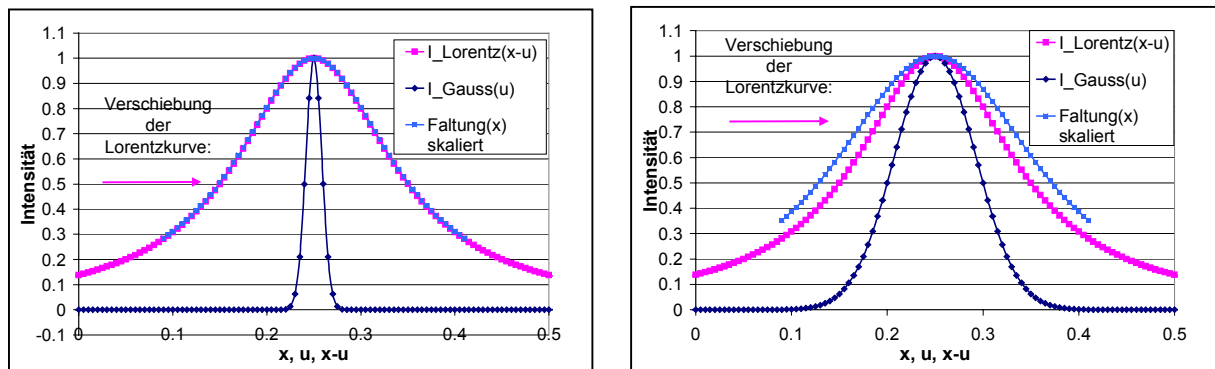


Abb. 3-6: Einfache numerische Faltung von Gauß- und Lorentzfunktion. **Links:**  $V_{GL} = 0.1$ . **Rechts:**  $V_{GL} = 0.5$ .

Die *Basisbreite* des Profils entspricht der Summe der Basisbreiten der zu faltenden Funktionen. Dieser Zusammenhang besteht, wenn alle gefalteten Funktionen nur innerhalb eines Bereiches  $\Delta x$  von Null verschiedene Funktionswerte besitzen. Das gilt für alle oben im Zusammenhang mit Beugungsphänomenen beschriebenen Funktionen. Die experimentell leichter zu bestimmende Halbhöhenbreite FWHM von  $f_3$  ist dagegen deutlich kleiner als die Summe der FWHM von  $f_1$  und  $f_2$ . Wie im folgenden deutlich wird, ist sie eine Funktion der FWHM der beteiligten Profildfunktionen.

In Abb. 3-6 sind eine Gauß- (dunkelblau) und eine Lorentzfunktion (rosa) miteinander gefaltet worden (blau). Die in der Rietveldanalyse gängigen flächen- und FWHM-normierten Formen der Gauß- und der Lorentzfunktion wurden mit verschiedenen FWHM berechnet und mit verschiedenen Verhältnissen  $V_{GL} = \text{FWHM}_{\text{Gauss}} / \text{FWHM}_{\text{Lorentz}}$  numerisch gefaltet, um schließlich die resultierenden Verhältnisse  $V_{GF} = \text{FWHM}_{\text{Gauss}} / \text{FWHM}_{\text{Faltung}}$  und  $V_{LF} = \text{FWHM}_{\text{Lorentz}} / \text{FWHM}_{\text{Faltung}}$  zu ermitteln. Da  $\text{FWHM}_{\text{Gauss}}$  und  $\text{FWHM}_{\text{Faltung}}$  beobachtete Größen der hier untersuchten Proben sind, lässt sich nun umgekehrt durch die Auftragung von  $V_{LF}$  gegen  $V_{GF}$  aus den synthetischen Faltungen eine Kalibrierung erzielen, aus der  $V_{LF}$  und somit das gesuchte  $\text{FWHM}_{\text{Lorentz}}$  direkt zu bestimmen sind.

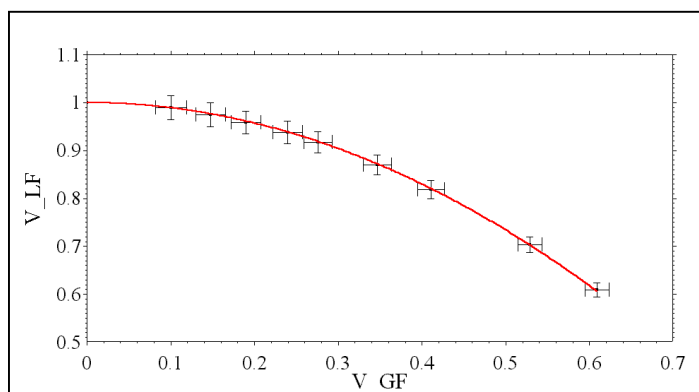


Abb. 3-7: Korrelation der Verhältniszahlen  $V_{LF}$  und  $V_{GF}$ . Die angepasste Polynomkurve ist in F 3-11 angegeben.

Die resultierende Kalibrierungskurve ist in Abb. 3-7 zu sehen. Die eingezeichneten Fehler wurden aus der Unsicherheit von 0.25 mm beim Ablesen der Reflexbreiten und der Fehlerfortpflanzung nach F 1-1 bestimmt. Die Streuung der Daten um die eingezeichnete im *least squares*-

Prozess angepasste Kurve ist allerdings viel kleiner, was darauf hindeutet, dass effektiv mit einer höheren Genauigkeit abgelesen wurde. Die angepasste Kurve korreliert die beiden Größen wie folgt:

$$V_{LF} = 1 - 1.061(4) \cdot V_{GF}^2 \quad F\ 3-11$$

Die Breite des Lorentzanteils  $FWHM_{Lorentz}$  ist damit leicht zu bestimmen, da

$$FWHM_{Lorentz} = V_{LF} \cdot FWHM_{Faltung} \quad F\ 3-12$$

Die Bestimmung der Kohärenzlänge der modulierten Struktur in Abschnitt 3.3.5.3 beruht auf diesen einfachen Gleichungen.

### 3.3.5 Interpretation der Verbreiterung der Satellitenreflexe

In den in dieser Arbeit untersuchten  $\beta$ -Eukryptit-Proben liegt für die modulierte Phase der im obigen Zusammenhang interessante und aufnahmetechnisch anspruchsvolle Fall vor, dass die mittlere Struktur eine normale Fernordnung aufweist, während die modulierte Struktur sehr breite Reflexe erzeugt. Außerdem ist die Reflexverbreiterung der modulierten Struktur ausgeprägt anisotrop. Parallel der Hauptachsen des reziproken Gitters sind die Maxima wesentlich breiter als senkrecht dazu (vgl. Abbildungen von Präzessionsaufnahmen in Kap. 2 und 3.1).

Wie in den vorangegangenen Abschnitten diskutiert wurde, ist es eine sinnvolle Hypothese, dass die Verbreiterung der Satellitenreflexe gegenüber den normalen Reflexen auf eine Verringerung der Fernordnung der modulierten Struktur gegenüber der mittleren Struktur zurückgeht, und zwar im Wesentlichen nur parallel zur Ausbreitungsrichtung der Modulationswellen. Dies ist durch folgende Rahmenbedingungen durchaus verständlich. Dass die Breite der Satelliten senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Modulationswelle „normal“ ist, resultiert daraus, dass in diesen Richtungen die Periodizitäten der mittleren Struktur vorliegen. Die Wellenlänge der modulierten Struktur dagegen ist in ihrer Ausbreitungsrichtung bei den Temperaturen mit den schmalsten Satelliten ca. sechs bis elf mal größer als die der mittleren Struktur, da  $q = 1/6$  bis  $1/11$  beträgt. Vor dem Hintergrund der zu erwartenden kleinen Antiphasendomänendurchmesser bzw. hohen Störstellendichte bedeutet dies, dass räumlich gesehen nur wenige Perioden der Modulation ausgebildet werden, bevor sie auf die nächste Störung trifft (vgl. 2.4.6). Weiter unten in diesem Abschnitt wird untersucht, wie sich eine so verringerte Kohärenzlänge auf die reziproken Gitterpunkte und die Beugungsprofile auswirkt.

Darüber hinaus ist es denkbar, dass die Modulation empfindlicher auf die Störungen reagiert als die mittlere Struktur – z.B. mit einer Variation der Modulationswellenlänge –, was einem Gitterverzerrungseffekt gleichkäme, der selektiv die modulierte Struktur betrifft. Dieser

Effekt wird nicht näher untersucht, da der Effekt der verringerten Kohärenzlänge die Beobachtungen sehr gut beschreibt, wie im Folgenden gezeigt wird.

### 3.3.5.1 Charakteristika des Reflexprofils für breite reziproke Gitterpunkte

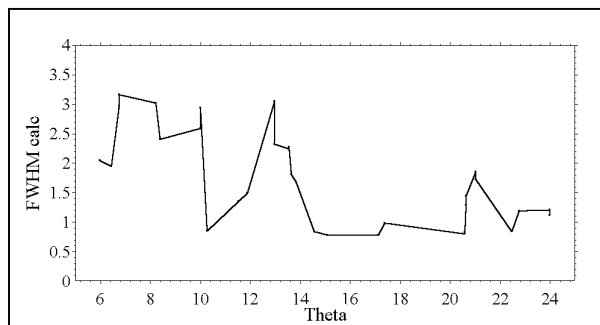


Abb. 3-8: Beobachtete Satellitenreflexbreiten sind scheinbar regellos bezüglich  $2\theta$  verteilt.

Die Untersuchung dieses Punktes geht auf die Beobachtung zurück, dass die gegen  $2\theta$  aufgetragenen Breiten FWHM [ $^\circ\omega$ ] gemessener Satellitenreflexe scheinbar regellose Werte aufweisen, die im Mittel mit  $2\theta$  abnehmen (Abb. 3-8). Den Schlüssel zum Verständnis dieser unterschiedlichen Reflexbreiten lieferte eine Betrachtung der Beugungssituation in der Ewaldkonstruktion.

Auf Präzessionsaufnahmen und in q-Scans haben die Satellitenreflexe eine anisotrope, in einer Raumrichtung stark verbreiterte Gestalt (vgl. z.B. Abb. 1-20, Abb. 2-17 und Abb. 3-1).

Aus der maßstäblichen Einzeichnung breiter, hier allerdings isotrop ausgeführter reziproker Gitterpunkte in die Ewaldkonstruktion in Abb. 3-9 (unten) wird deutlich, dass der erforderliche Scanwinkel  $\Delta\omega$ , um den vollen Querschnitt des reziproken Gitterkreises durch die Ewaldkugelschale zu befördern, mit  $2\theta$  kleiner wird. Dieser qualitative Befund erklärt den in Abb. 3-8 erkennbaren allgemeinen Trend. Für die Durchmesser der reziproken Gitterpunkte der Satelliten wurden im Übrigen die typischen, in Abschnitt 0 ermittelten Halbhöhenbreiten der Reflexe zu Grunde gelegt, d.h.  $\varnothing_{\text{Satellit}} \approx \text{FWHM}_{\text{Satellit}} = 0.15$  reziproke Einheiten.

Das Verhalten der zweiten interessierenden Größe  $\Delta 2\theta_K(2\theta)$ , also der durch die verbreiterten Gitterpunkte gegebenen Verbreiterung der Reflexe bezüglich  $2\theta$ , lässt sich ebenfalls unmittelbar aus Abb. 3-9 ablesen. Die hier gezeigte reale Dicke der Ewaldkugelschale infolge der  $\lambda_{K\alpha 1,2}$ -Aufspaltung soll zur Betrachtung des reinen, nur auf die Gitterpunktausdehnung zurückgehenden Anteils an der Reflexverbreiterung unberücksichtigt bleiben. Die Größe  $\Delta 2\theta_K(2\theta)$  entspricht dann der Ausdehnung des reziproken Gitterpunktes beim Durchschreiten der Ewaldkugelschale gemessen in  $^\circ 2\theta$ . Aus Abb. 3-9 ist zu ersehen, dass dies unabhängig vom Beugungswinkel folgender Beziehung zwischen dem halben Durchmesser  $r_G$  [ $1/\text{Å}$ ] des Gitterpunktes und dem Radius  $r_\alpha$  [ $1/\text{Å}$ ] der Ewaldkugel entspricht und somit für kugelige Gitterpunkte eine Konstante ist:

$$\Delta 2\theta_K [^\circ] = 2 \cdot \arctan(r_G / (2 \cdot r_\alpha))$$

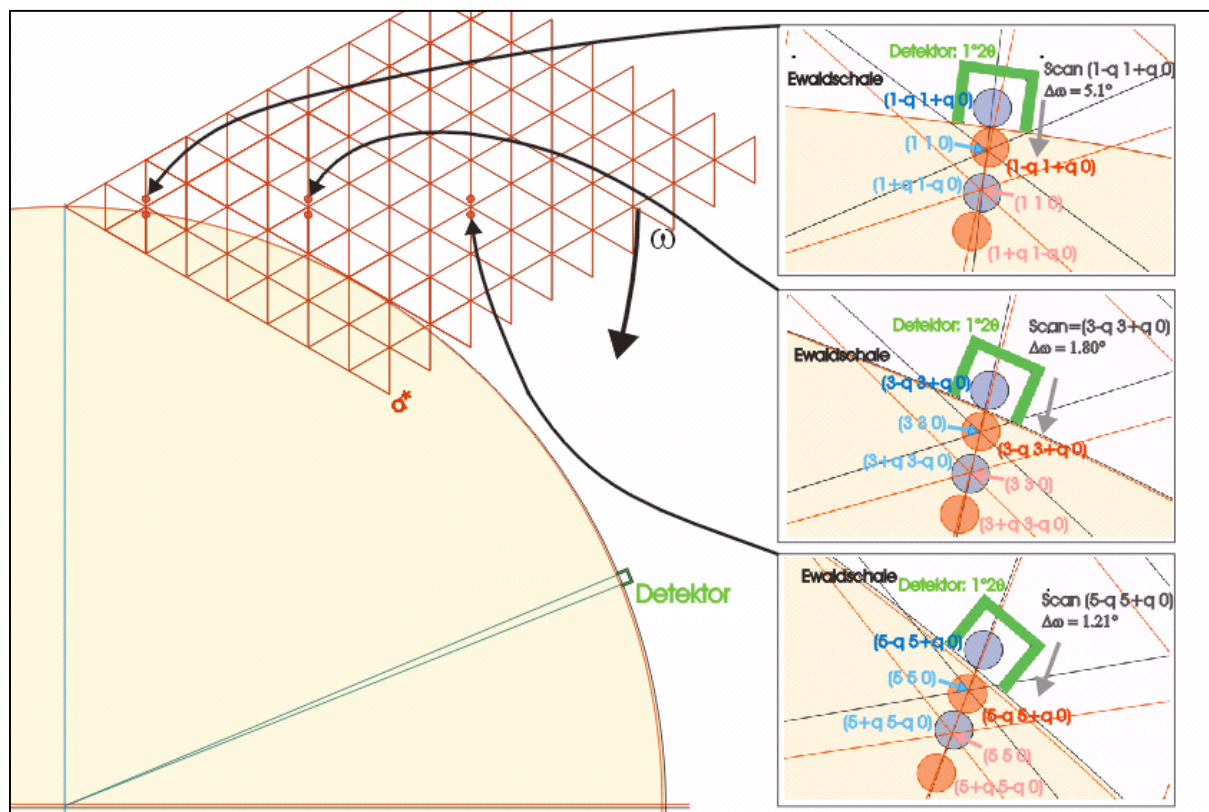


Abb. 3-9: **Linke Bildhälfte:** Ewaldkonstruktion wie in Abb. 3-2 mit maßstabgetreuem Ausschnitt des reziproken Gitters von  $\beta$ -Eukryptit<sup>48</sup>. Um die Positionen der a-Reflexe (1 1 0), (3 3 0) und (5 5 0) ist jeweils ein Satellitenpaar mit realitätsnahem Durchmesser eingezeichnet. Die Drehung des reziproken Gitters um  $\omega$  führt beim Durchschreiten der Ewaldkugelschale zu den Vorgängen in den 18-fach vergrößerten Ausschnitten **rechts**: **Blau** eingezeichnet das Satellitenpaar unmittelbar vor Beginn der Beugung des Satelliten ( $h-q$   $h+q$  0), **rot** dasselbe Paar unmittelbar danach. Die Zahlenwerte in der Sequenz von oben nach unten zeigen, dass der hierfür erforderliche Scanwinkel  $\Delta\omega$  mit zunehmendem Beugungswinkel  $2\theta$  von 5 über 1.8 bis 1.2 ° schwindet, obwohl die Dicke der Ewaldkugelschale durch die  $\lambda_{K\alpha 1,2}$ -Aufspaltung dem entgegenwirkt.

Im vorliegenden Falle betragen  $r_a = 1.4057 \text{ \AA}^{-1}$  und  $r_G = 0.15 \cdot 0.110 \text{ \AA}^{-1} = 0.0165 \text{ \AA}^{-1}$ , womit  $\Delta 2\theta_K = 0.673^\circ$ . Dieser Wert ist folglich auch der minimale Öffnungswinkel der Detektorblende. Falls isotrop verbreiterte, reziproke Gitterpunkte vermessen werden, muss bereits allein aufgrund dieses Effektes die Blende sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung diese Öffnung aufweisen. Handelt es sich dagegen um anisotrope Gitterpunkte, wie zum Beispiel Stäbchen, so ist die Projektion des anisotropen Gitterpunktes vom Ewaldkugelzentrum auf die Ewaldschale und den Messkreis ausschlaggebend für die erforderliche Öffnung in horizontaler bzw. vertikaler Richtung. Da reflexabhängige Blendensteuerungen nicht üblich sind, wird es sich in der Praxis als notwendig erweisen, Blendenöffnungen zu wählen, die von

<sup>48</sup> Um die Erstellung der Abbildung zu vereinfachen, wurde die  $hk0$ -Schicht des  $\beta$ -Eukryptits in der Beugungsebene eingezeichnet, obwohl hier keine a-Reflexe und Satelliten gefunden werden. Die zu untersuchende Frage, wie die Scanbreite und somit Reflexbreite dadurch verändert wird, bleibt davon unberührt.

der längsten Achse des anisotropen Gitterpunktes ausgehen. Die Blendenöffnung muss wie beim CAD4-Diffraktometer oft nicht in Grad angegeben werden, sondern in Millimetern. Daher wird hier für das CAD4 noch die erforderliche Blendenöffnung  $\Delta b_K$  unter Berücksichtigung des Messkreisdurchmessers  $r_M$  angegeben. Analog zu F 3-9 gilt:

$$\Delta b_K [\text{mm}] = r_M * \tan(\Delta 2\theta_K) \quad F\ 3-14$$

Somit ist für das obige Beispiel mit  $r_M = 175 \text{ mm}$   $\Delta b_K = 2.05 \text{ mm}$ .

Nun zurück zur Diskussion der Reflexbreite bezüglich des Scanwinkels  $\omega$ : Wenn man berücksichtigt, dass die Satellitenreflexe stark anisotrop verbreitert sind und dies auf anisotrop verbreiterte reziproke Gitterpunkte zurückführt, dann wird wie folgt verständlich, warum die beobachteten Satellitenreflexbreiten in Abb. 3-8 scheinbar erratisch um den allgemeinen Trend herum streuen. Reziproke Gitterpunkte ferngeordneter Proben haben nahezu keine Ausdehnung (vgl. Abschnitt 3.3.5). Infolgedessen wird das Reflexprofil solcher Proben von der Gerätefunktion, der Mosaizität und dem Habitus-Divergenz-Effekt bestimmt. Da die Satellitenreflexe senkrecht zum Modulationsvektor  $\mathbf{q}$  die gleiche Ausdehnung haben wie die Haupt- und Überstrukturreflexe, hat die modulierte Struktur, wie oben bereits erwähnt, in diesen Richtungen die gleiche Fernordnung wie die gemittelte Struktur.

Die entscheidende Konsequenz dieser Überlegungen ist, dass die dem Beugungsprofil zugrunde liegenden reziproken Gitterpunkte daher in diesen Raumrichtungen wie die „normalen“ Reflexe nahezu keine Ausdehnung haben – sie sind also stäbchenförmig. Die Längsachse der Stäbchen ist parallel zu einem der drei Modulationsvektoren  $\mathbf{q}_1$ ,  $\mathbf{q}_2$  oder  $\mathbf{q}_3$  ausgerichtet. Mit dieser Vorstellung lässt sich das erratische Erscheinungsbild der Satellitenreflexbreiten nun wie folgt verstehen:

1. Ersetzt man die ausgedehnten Kreise in Abb. 3-9 durch Stäbchen in einer der drei genannten Richtungen  $\mathbf{q}_1$ ,  $\mathbf{q}_2$  oder  $\mathbf{q}_3$ , so ist klar, dass die Stäbchen beim  $\omega$ -Scan in unterschiedlichster Orientierung auf die Ewaldkugelschale treffen. Die resultierende Reflexbreite ist daher eine Funktion dieser relativen Orientierung.
2. Die Kristallorientierung wird bei Diffraktometermessungen üblicherweise dem Zufall überlassen. Folglich steht das reziproke Gitter bei Standardmessungen meistens nicht so im Raum, dass die HK0-Schicht wie hier deckungsgleich mit der Beugungsebene ist. Die Längsachsen der Satellitenstäbchen haben demzufolge beim  $\omega$ -Scan auch eine z-Komponente, im Extremfall steht das Stäbchen beim Durchschreiten der Ewaldkugelschale senkrecht zur Beugungsebene und erzeugt bezüglich  $\omega$  normal breite Reflexe.
3. Satellitenstäbchen aus höheren Schichten erhalten bei zufälliger Orientierung des reziproken Gitters zusätzliche z-Komponenten, weil sie erst mit Hilfe von Gonio-



meterrotationen um den Ursprung des reziproken Gitters herum in die Beugungsebene des Diffraktometers eingeschwenkt werden müssen.

Die Gültigkeit dieser Überlegungen kann getestet werden, indem man die Abhängigkeit der Reflexbreiten von  $2\theta$  für ausgewählte Satelliten untersucht. Nach dem oben Gesagten sind drei Bedingungen zu erfüllen: Erstens kann das Verhalten ausgedehnter Gitterstäbchen nur anhand ihrer Längsachsen untersucht werden. Die Längsachsen sollten daher bei  $\omega$ -abhängigen Scans die Ewaldkugelschale annähernd senkrecht durchschreiten. Zweitens muss der Scanbereich  $\Delta\omega$  in untypischer Weise gewählt werden, nämlich mit negativer Korrelation zu  $2\theta$  und bei kleinen  $2\theta$  betragsmäßig sehr groß. Drittens muss die Längsachse des Satellitenstäbchens während des gesamten Scans horizontal in der Beugungsebene des Diffraktometers liegen.

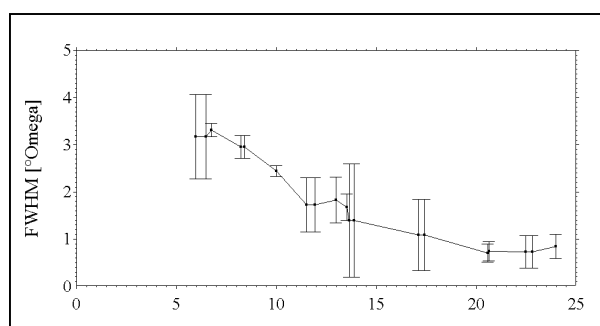


Abb. 3-10: FWHM von Satellitenreflexen aus Scans, bei denen die reziproken „Gitterstäbchen“ annähernd senkrecht durch die Ewaldkugelschale traten. Abszisse = [°Ωmega].

Die letzten beiden der drei Bedingungen lassen sich bequem erfüllen, wenn man die in Kap. 4 vorgestellte axiale q-Scan-Technik verwendet. Die erste Bedingung wurde wie folgt erfüllt: Aufgrund der Überlappung von jeweils einem a-Reflex und zwei Satelliten in Form eines „Tripletts“ muss jeweils das gesamte Triplet abgetastet werden. Um eine geeignete Auswahl von Tripletts zu erstellen, wurde auf die Messliste

aller axialen q-Scans zurückgegriffen, die für die Datensammlung in Abschnitt 3.4 generiert wurde. Hieraus wurden Tripletts ausgewählt, für die einerseits hinreichend starke Intensitäten beobachtet wurden und andererseits sehr kleine Scanwinkel  $\Delta 2\theta$  verglichen mit dem Scanwinkel  $\Delta\omega$ <sup>49</sup>.

In Abb. 3-10 sind die im *least squares*-Verfahren aus solchen Scans gewonnenen Halbhöhenbreiten FWHM [°Ωmega] gegen  $2\theta$  aufgetragen<sup>50</sup>. Man beobachtet tatsächlich den erwarteten negativen Trend und die Werte entsprechen im Wesentlichen den Maximalwerten in Abb. 3-8. Die kleineren, erratischen FWHM in Abb. 3-8 lassen sich nun mit Hilfe der obigen Vorstellung „reziproker Gitterstäbchen“ erklären: Je nachdem in welcher räumlichen Orien-

<sup>49</sup> Der Hintergrund dieses Kriteriums: Wenn  $\Delta 2\theta/\Delta\omega$  während eines Scans sehr klein ist, dann ist der reziproke Gitterpunkt bei einem axialen q-Scan annähernd senkrecht durch die Ewaldkugelschale getreten (vgl. Abschnitt 3.4).

<sup>50</sup> Zur Einheit [°Ωmega]: Die axialen q-Scans werden entlang reziproker Gittergeraden auf der Grundlage rationaler Indizes H, K und L durchgeführt. Für jede Messposition werden zusätzlich zu den rationalen Indizes die Positionen der Goniometerwinkel gespeichert, also auch  $\omega$ . Die Abszisse wurde nun für die Auswertung nach dem *least squares*-Verfahren durch die  $\omega$ -Werte definiert. Details in Abschnitt 4.4.

tierung das Stäbchen die Ewaldkugelschale durchschreitet, variiert die Reflexbreite von seinem Maximalwert bei senkrechtem Durchtritt bis zu seinem Minimalwert bei tangentialem Durchtritt. Der Maximalwert ist durch den Effekt verringerter Fernordnung der modulierten Struktur bestimmt, der Minimalwert dagegen durch die Fernordnung der gemittelten Struktur, also durch das Normalprofil. Der resultierende Reflex entspricht in jedem Fall der mathematischen Faltung des Normalprofils mit der

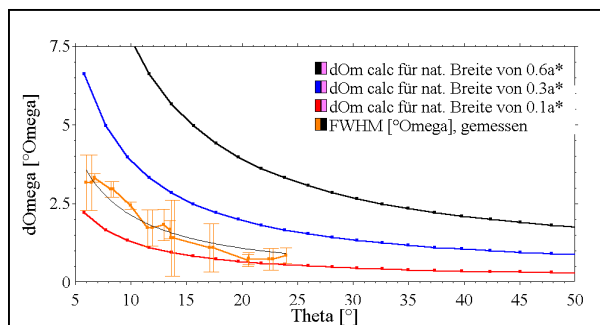


Abb. 3-11:  $\Delta\omega(2\theta)$ : Drei berechnete Kurven (schwarz, blau, rot) und die beobachteten FWHM-Daten (orange) aus Abb. 3-10.

Die resultierenden Kurven in Abb. 3-11 zeigen ebenfalls die erwartete negative Korrelation mit  $2\theta$  und lassen sich durch eine einfache Funktion sehr exakt beschreiben, deren Parameter  $S$  für die drei Kurven im *least squares*-Verfahren ermittelt wurde<sup>51</sup>:

$$\Delta\omega = S \cdot \frac{1}{\sin\theta}$$

F 3-15

$S$  skaliert die Lage der Funktion auf der Ordinate und erreicht für die drei Kurven mit  $|\Delta\mathbf{h}| = 0.1, 0.3$  und  $0.6$  die Werte  $S_{0.1} = 0.2226(2)$ ,  $S_{0.3} = 0.6693(2)$  und  $S_{0.6} = 1.3394(2)$ . Diese drei Werte stehen miteinander im Verhältnis  $S_{0.1} : S_{0.3} : S_{0.6}$  von  $1 : 3.007(3) : 6.02(1)$ <sup>52</sup>, also fast exakt im gleichen Verhältnis  $1 : 3 : 6$ , das die drei  $|\Delta\mathbf{h}|$ -Abschnitte untereinander haben. Nach Anpassung von F 3-15 an die Daten aus Abb. 3-10, die in Abb. 3-11 orange hinzugezeichnet

Die Dichtefunktion wird im nachfolgenden Abschnitt 3.3.5.2 beschrieben.

Analog zu dem in der Zeichnung der Abb. 3-9 verwendeten graphischen Verfahren

lässt sich der Scanwinkel  $\Delta\omega$  auch berechnen, der erforderlich ist, um einen ausgedehnten reziproken Gitterpunkt mit seinem vollen

<sup>51</sup> Eine exakte Berechnung von  $\Delta\omega(\theta)$  erfolgt in Abschnitt 4.5.2.4. Die Näherung hier dient der einfachen Abschätzung der reziproken Gitterpunktdurchmesser mittels *least squares*-Verfahren.

<sup>52</sup> Berechnung der Fehler nach F 1-1.

wurden, resultiert  $S_{\text{Daten}} = 0.371(8)$ . Das Verhältnis  $S_{0,1} : S_{\text{Daten}}$  beträgt  $1 : 1.67(4)^{52}$  bzw.  $0.1 : 0.167(4)$ . Würden die beobachteten Reflexbreiten FWHM aus Abb. 3-10 allein auf die Länge der reziproken Gitterstäbchen zurückgehen, hätte deren Dichtefunktion also in ihrer Längsachse „Halbhöhendurchmesser“ von  $0.167(4)$  in reziproken Einheiten. Eine Abschätzung, zu welchem Anteil die beobachteten FWHM auf verbreiterte reziproke Gitterstäbchen zurückzuführen sind, kann allerdings erst nach der Bestimmung ihrer Dichtefunktion erfolgen, die im nachfolgenden Abschnitt dokumentiert wird.

Zuvor sei noch auf einen wichtigen, zusätzlichen Aspekt der Untersuchungen dieses Abschnittes hingewiesen: Die ausgeführten Betrachtungen haben schwerwiegende Konsequenzen für die Durchführung von q-Scans, die an Proben mit überlappenden Reflexen erfolgen. Sie führen zur Forderung nach einem speziellen Scanverfahren – dem axialen q-Scan –, dessen Begründung und Ausgestaltung in Kap. 4 behandelt wird.

### 3.3.5.2 Die Gitterfunktion für kleine Kohärenzlängen: Profilform, Breite und Intensität

Aufgrund der Bedeutung der Gitterfunktion  $G$  für die Aufklärung der Ursache der selektiven Reflexverbreiterung ist eine Diskussion von  $G$  angebracht (z.B. nach BÖHM, 1993). Die Beiträge zu einer an einer periodischen Struktur elastisch gestreuten Amplitude  $A$  lassen sich als Produkt des über alle Elementarzellen des Kristalls summierenden Gitterfaktors  $G$  und des über alle Atome der Elementarzelle summierenden Strukturfaktors  $F$  angeben:

$$A = G \cdot F = \sum_{u,v,w} e^{2\pi i(qu+rv+sw)} \cdot \sum_j f_j \cdot e^{2\pi i(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}^*)} \quad F\ 3-16$$

Die Größen im Strukturfaktor  $F$  sind das Streuvermögen  $f_j$  und der Ortsvektor  $\mathbf{r}_j$  des Atoms  $j$  in der Elementarzelle;  $\mathbf{r}^*$  ist ein Ortsvektor im reziproken Raum. Der Strukturfaktor  $F$  ist eine kontinuierliche Funktion im reziproken Raum, die durch die Gitterfunktion  $G$  gewichtet wird.  $u$ ,  $v$ , und  $w$  sind ganzzahlige Indizes zur dreidimensionalen Abzählung der Elementarzellen im direkten Raum,  $q$ ,  $r$  und  $s$  Koordinaten der im reziproken Raum definierten Gitterfunktion  $G$  mit  $q = \mathbf{a} \cdot \mathbf{r}^*$ ,  $r = \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}^*$  und  $s = \mathbf{c} \cdot \mathbf{r}^*$ . Die Betrachtung der hier interessierenden Gitterfunktion  $G$  erfolgt eindimensional, da dies übersichtlicher ist und es sich bei der Reflexverbreiterung ja um ein eindimensionales Phänomen handelt. Die Erweiterung auf drei Dimensionen ist aber problemlos möglich. In einer Dimension lässt sich die Summe  $G$  nach Anwendung der Euler'schen Formel wie folgt schreiben:

$$G(q) = \sum_{u=0}^{N_1-1} e^{2\pi i qu} = e^{\pi i(N_1-1)q} \cdot \frac{\sin(\pi N_1 q)}{\sin(\pi q)}$$

F 3-17

Hierbei ist  $N_1$  die Zahl der Elementarzellen parallel  $\mathbf{a}$ . Diese komplexe Funktion hat Hauptextrema für  $q = \pm N$ , die den Positionen des reziproken Gitters entsprechen, und Nullstellen bei  $n/N_1$ , wobei  $N$  und  $n$  ganze Zahlen sind und  $n/N_1 \neq N$  ist. Nebenextrema befinden sich zwischen den Nullstellen. Im vorliegenden Zusammenhang interessieren insbesondere die resultierenden Reflexbreiten. Im Experiment wird nicht die komplexe Funktion  $G$  beobachtet, sondern die reelle Funktion  $G^2$ , da  $I$  proportional  $A^2$  ist. Daher werden in Abb. 3-12 (links) typische  $G^2(q)$ -Verläufe betrachtet. Für verschiedene  $N_1$  hat die Funktion stets die gleiche Einhüllende, und die Untergrundstreuung zwischen den Reflexen hat die gleiche Höhe. Die Intensität  $G^2$  der Hauptmaxima  $G^2_{\max}$  ist gleich  $N_1^2$ , und wie weiter unten empirisch gezeigt wird, ist das Intensitätsintegral  $G^2_{\text{int}} = N_1$  im Bereich von  $\Delta q = 1$ . Wird  $N_1$  sehr groß,

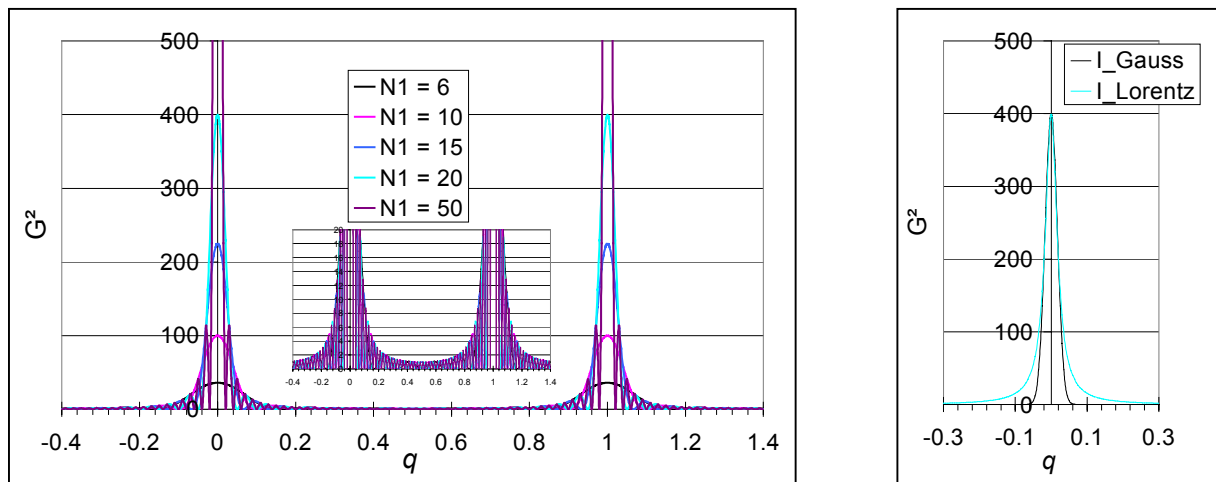


Abb. 3-12:  $G^2(q)$  und der Vergleich mit Profildfunktionen: **Links:** Die Maxima der  $G^2(q)$ -Kurven betragen  $N_1^2$ . Die Einhüllende ist für alle  $N_1$  identisch, wie die Einblendung belegt, und ähnelt in den Flanken einem Lorentzprofil, das **rechts** zum Vergleich bei  $q = 0$  hellblau eingezeichnet ist. Außerdem ist an der gleichen Position ein Gaußprofil schwarz eingezeichnet. Die Breite FWHM = 0.04 wurde der „Nullstellenbreite“ in  $G^2$  für  $N_1 = 20$  angepasst und die Flächen wurden so skaliert, dass  $G^2_{\max} = N_1^2 = 400$ .

wird  $G^2$  an den Positionen des reziproken Gitters sehr scharf und nähert sich einer Deltafunktion an.

Die  $G^2$ -Kurven zeigen bei ganzzahligen  $q$  Hauptmaxima mit der durch die Nullstellen gegebenen Basisbreite  $w_{\text{Basis}} = 2/N_1$ , die sich mit schwindenden  $N_1$  immer weniger über die Basis der Einhüllenden erheben. Im Experiment sind die Nullstellen und die Nebenmaxima von  $G$  aus mehreren Gründen wahrscheinlich nicht auflösbar: Erstens ist die Untergrundstreuung relativ zu den gemessenen Intensitäten bereits erheblich, zweitens wird die Gitterfunktion im Experiment mit der Gerätefunktion gefaltet und dadurch „verschmiert“, und drittens variieren die  $N_1$  von Domäne zu Domäne. Der dritte Beitrag führt zu einer Verteilung der Anzahl und der Lage der Nullstellen und der Nebenmaxima. Man sieht im Experiment daher statt

einer einzigen Gitterfunktion eher eine Verteilung, die der Einhüllenden der Gitterfunktionen ähnelt, die nun näher betrachtet wird:

Um den Charakter der Einhüllenden des  $G^2$ -Profils zu bestimmen, wurden in Abb. 3-12 (rechts) ein Gauß- und ein Lorentzprofil gezeichnet. Deren Höhen und Breiten wurden wie folgt auf die  $G^2$ -Kurve für  $N_1 = 20$  skaliert. Die Höhen beider Kurven betragen  $G^2 = N_1^2 = 400$ , die FWHM wurden auf  $2/N_1 = 0.04$  gesetzt. Der Vergleich dieser beiden Kurven mit der hellblauen  $G^2$ -Kurve für  $N_1 = 20$  belegt eine große Ähnlichkeit zwischen der Einhüllenden der  $G^2$ -Kurven und der Lorentzfunktion. Näherungsweise lässt sich die  $G^2$ -Einhüllende für kleine Kohärenzlängen also durch eine Lorentzfunktion der Breite  $2/N_1$  und der Höhe  $N_1^2$  beschreiben.

Nun soll noch der Einfluss der durch die Gitterfunktion bedingten Verbreiterung auf die zweite wichtige Größe – die integrale Intensität – untersucht werden. Hierfür lässt sich folgende Randbedingung verwenden. Durch eine Unterteilung in kleine Subdomänen wird das Gesamt-Streuvermögen des Kristalls nicht verändert, aber sie führt zu einer großen Zahl von kleinen, untereinander inkohärent streuenden Bereichen, deren Intensitäten sich addieren. Jede Subdomäne liefert also ein Profil mit breiten Hauptmaxima und die Beiträge aller Domänen addieren sich zu einer Gesamtintensität, die derjenigen großer, kohärent streuender Bereiche entspricht.

Allerdings ist die Verteilung der Gesamtintensität bei kleinen Subdomänen eine andere als bei großen. In Abb. 3-12 ist andeutungsweise zu erkennen, dass die Intensität im Bereich zwischen den reziproken Gitterpunkten nie auf Null abfällt. Für alle  $G^2$ -Kurven existiert eine gemeinsame Einhüllende für diesen Bereich. Daraus resultiert, dass das Verhältnis  $V_1$  zwischen dem Intensitätsanteil im „Zwischengitterbereich“ und dem Intensitätsanteil in der Umgebung der Gitterpositionen bei kleinen Domänen größer ist als bei großen. Im Experiment addieren sich an diesen Stellen andere diffuse Streuanteile, wie thermisch diffuse Streuung oder Luftstreuung hinzu, so dass eine Bestimmung des Anteils, der auf der Gitterfunktions-bedingten Verbreiterung der Reflexe beruht, experimentell nicht möglich ist.

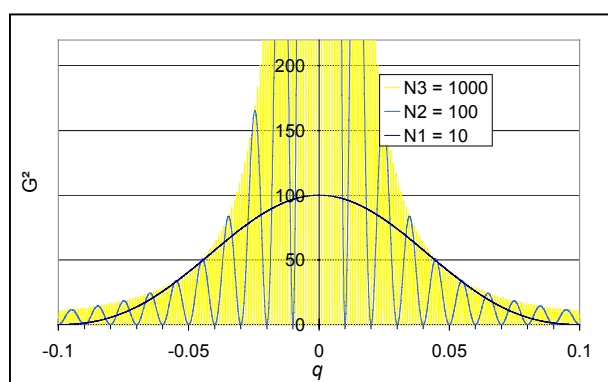


Abb. 3-13: Detail dreier  $G^2$ -Kurven, die zur numerischen Flächen-Bestimmung verwendet wurden.

Um die gebeugte Intensität nahe der Reflexpositionen in den  $G^2$ -Kurven genauer zu bestimmen, wurden mit dem Programm Origin die Flächen, d.h. Intensitäten der Einfachheit halber numerisch integriert, die für  $N_1 = 10, 100$  und  $1000$  im Bereich von  $q = -0.1$  bis  $0.1$  berechnet werden (vgl. Abb. 3-13). Um dies zu erreichen, wurden für jede

der drei Funktionen im angegebenen Bereich 2001 Stützstellen berechnet, damit bei der numerischen Integration im Falle von  $N_1 = 1000$  für jedes der 200 Maxima zehn Stützstellen zur Verfügung stehen. Für  $N_1 = 10$  betrug das numerische Integral 9.06, für  $N_1 = 100$  resultierte 99.0 und für  $N_1 = 1000$  ein Wert von 996, was 90.6, 99.0 bzw. 99.6 % der Gesamtintensität entspricht.

Eine wichtige Folge dieser Feststellung ist, dass das betrachtete Intervall zur Bestimmung integraler Intensitäten für Proben mit kleinen Kohärenzlängen deutlich größer sein muss als  $\Delta q = 0.2$ . Doch auch, wenn man ein geeignetes Profil über ein  $\Delta q = 1$  anpasst, resultiert ein systematischer Fehler, da die Einhüllende von  $G^2$  zwischen den Gitterpositionen nie auf Null abfällt. Die Anpassung einer Profilkurve wie z.B. der Lorentzfunktion, die über dem Untergrund einer Messkurve angepasst wird, wird daher bei kleinen Kohärenzlängen bedeutende Intensitätsanteile dem Untergrund zurechnen und somit abschneiden, die eigentlich dem Streuvermögen der verbreiterten Reflexe zuzuordnen sind.

Eine Berechnung des auf diese Weise verlorenen, für jeden  $N_1$ -Wert spezifischen Anteils  $A_{N_1}$  muss näherungsweise  $\frac{1}{2}$  der Fläche des Rechtecks unter den  $G^2$ -Kurven, das eine Breite von  $\Delta q = 1$  und die Höhe des Maximums bei  $q = 0.5$  hat, zur Gesamtintensität ( $= N_1$ ) ins Verhältnis setzen. Die Fläche ist für alle  $G^2$ -Kurven konstant und hat den Wert 1. Der Anteil, der generell durch eine Profilanpassung systematisch von Reflexen abgeschnitten wird, beträgt daher

$$A_{N_1} = 1/(2N_1) \quad F\ 3-18$$

Ist  $N_1$  sehr groß, ist der systematische Fehler gegenüber anderen Fehlern zu vernachlässigen, bei kleinen Kohärenzlängen um  $N_1 = 10$  liegt er allerdings bei 5 %. Nimmt man an, dass der Betrag des Strukturformfaktors bzw. dessen Quadrat nur allmählich im reziproken Raum variiert, gelangt man hinsichtlich der beobachteten Intensitäten zu dem Schluss, dass zu den integralen Intensitäten  $I_{\text{int}}$  verbreiteter Reflexe ein Betrag von  $A_{N_1} \cdot I_{\text{int}}$  hinzuaddiert werden muss.  $N_1$  muss hierzu aus der beobachteten Reflexbreite ermittelt werden.

In diesen Zusammenhang reiht sich nahtlos eine weitere Schlussfolgerung ein: Da in den hier untersuchten Proben zwei unterschiedliche Fernordnungen vorliegen, nämlich die der mittleren und die der modulierten Struktur, kann man sich zwei ineinandergreifende reziproke Gitter mit unterschiedlichen Charakteristika vorstellen. Während sich die integrale Intensität der ferngeordneten, kohärent streuenden mittleren Struktur auf die reziproken Gitterpunkte konzentriert und den Raum dazwischen fast leer lässt, summieren sich im reziproken Gitter der modulierten Differenzstruktur zwischen den Gitterpositionen erhebliche Streuanteile auf. Da die Kohärenzlänge der modulierten Struktur nur eindimensional vermindert ist, nämlich parallel zu den Vektoren  $\mathbf{q}_1$ ,  $\mathbf{q}_2$  bzw.  $\mathbf{q}_3$ , sollten nur parallel dieser Vektoren zwischen den

Satelliten deutliche Intensitäten auftreten. Tatsächlich werden in Präzessionsaufnahmen modulierter Proben in diesen Richtungen diffuse Streuteile beobachtet, wie z.B. Abb. 1-20 belegt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich vor dem obigen Hintergrund fünf wichtige Probleme im Zusammenhang mit der modulierten Struktur gleichzeitig klären lassen, wenn die Reflexverbreiterung primär auf einen „Kristallitgrößeneffekt“ im Sinne kleiner kohärent streuender Bereiche, also kleiner Kohärenzlängen zurückgeht:

1. Die Reflexverbreiterung lässt sich mit Hilfe der Gestalt der Gitterfunktion für kleine, kohärent streuende Bereiche verstehen. Nullstellen und Nebenmaxima sind wahrscheinlich vor allem durch eine Verteilung der Domänendurchmesser um einen Mittelwert nicht auflösbar. Außerdem ist durch die Faltung der breiten reziproken Gitterpunkte mit dem „Normalprofil“ selbst bei großen Beugungswinkeln keine Aufspaltung der Reflexe durch  $\lambda_{K\alpha 1}$  und  $\lambda_{K\alpha 2}$  beobachtbar.
2. Da das Streuvermögen des Kristalls durch die Aufteilung in Subdomänen nicht reduziert wird, entspricht die beobachtbare integrale Intensität derjenigen, die auch durch größere kohärent streuende Bereiche abgebeugt würde. Allerdings entsteht durch die experimentelle Subtraktion des Untergrundes ein systematischer Fehler von  $-1/(2N_1) \cdot I_{\text{int}}$ , der anschließend hinzuaddiert werden muss.
3. Die Einhüllende für Reflexe von kleinen, kohärent streuenden Domänen (kleine  $N_1$ ) fällt an den Flanken der Hauptmaxima sehr langsam ab. Die resultierende Form bekommt dadurch eher einen Lorentz- als einen Gauß-Charakter.
4. Für kleine  $N_1$  gilt in erster Näherung:
 

*F 3-19*

$$\text{FWHM}_{\text{Lorentz}} \approx w_G = 2/N_1$$

Die Zahl  $N_1$  der kohärent streuenden strukturellen Perioden ist also direkt aus dem Lorentzanteil der Reflexbreite zu ermitteln, nachdem das Normalprofil durch Entfaltung oder das in Abschnitt 3.3.4 angegebene Kalibrierungsverfahren eliminiert wurde.
5. Nicht die absolute Kohärenzlänge ist entscheidend für diesen „Kohärenzlängeneffekt“, sondern die Anzahl der Perioden, die im kohärent streuenden Intervall verwirklicht ist.

### 3.3.5.3 2. Bestimmung der Kohärenzlänge der modulierten Struktur in K7

Unabhängig von den Betrachtungen über die Auswirkung der Störstellendichte und der damit einhergehenden Antiphasendomänendichte (Abschnitt 2.4.6) lässt sich nun die mittlere Kohärenzlänge näherungsweise aus der Reflexverbreiterung bestimmen. Im Falle der hier

untersuchten  $\beta$ -Eukryptit-Proben wird dies erheblich dadurch vereinfacht, dass dem Beugungsbild zwei unterschiedliche Fernordnungen zugrunde liegen. Die Haupt- und c-Überstrukturreflexe zeigen eine „normale“ Breite, die auf die Faltung der  $I(\lambda)$ -Verteilung des Primärstrahls, der Divergenz und des Habitus mit punktförmigen reziproken Gitterpunkten zurückgeht. Entsprechend resultiert eine minimale Breite bei kleinen Beugungswinkeln, die mit  $2\theta$  zunimmt.

Dasselbe Normalprofil liegt auch den Satellitenreflexen zugrunde und kann daher als „interner Standard“ für die normale Breite fungieren. Um den Beitrag der Gitterfunktion zu den Satellitenprofilen zu bestimmen, ist also eine Entfaltung der beobachteten Satellitenreflexe in das Normalprofil und den Beitrag der Gitterfunktion durchzuführen. Statt eine echte Entfaltung durchzuführen, können an dieser Stelle die Betrachtungen der vorangegangenen Abschnitte verwendet werden, um den Beitrag näherungsweise zu bestimmen. Folgende Merkmale werden dabei berücksichtigt, um eine gute Näherung zu erhalten:

1. Wie oben gezeigt wurde, weisen die  $\omega$ -Breiten des Normalprofils und des Beitrags der Gitterfunktion inverse Abhängigkeiten vom Beugungswinkel auf. Der Anteil der Gitterfunktion ist daher bei niedrigen  $2\theta$  am größten.
2. Die Breiten der Satelliten und der normalen Reflexe müssen bei gleichem Beugungswinkel ermittelt oder für diesen berechnet werden, und zwar in der gleichen physikalischen Einheit, z.B. [ $^\circ\omega$ ] oder [ $|\Delta\mathbf{h}|$ ].
3. Zur Trennung der Beiträge sind die Halbhöhenbreiten FWHM des Normalprofils und der Satellitenreflexe zu ermitteln und mit Hilfe der Betrachtungen im Abschnitt über Faltungen (3.3.4) zu separieren.
4. Die Trennung der beiden Beiträge liefert den Anteil des Gitterfunktionsbeitrags. Dieser Beitrag ist gemäß F 3-19 ein Maß für die Kohärenzlänge der modulierten Struktur.

Für die Proben K7 und Euc37C ist in Abb. 3-14 jeweils ein  $q$ -Scan aus der Serie der temperaturabhängigen Messungen bei einer Temperatur herausgegriffen, die in der Nähe der Umwandlungstemperatur  $T_0$  liegt. In Tab. 3-1 sind alle relevanten verfeinerten Parameter der angepassten Profilkurven aufgeführt. Die jeweils rechts und links im Scan befindlichen c-Reflexe zeigen die normale Breite der Hauptreflexe in dem jeweiligen  $2\theta$ -Bereich. Es ist erkennbar, dass die c-Reflexe bei höheren  $2\theta$ -Werten (unten) deutlich breiter sind als bei niedrigen (oben).



Die normalen Reflexe ließen sich in allen Analysen kugelförmiger Kristalle im Rahmen dieser Arbeit stets mit einer oder – bei höheren  $2\theta$ -Winkeln infolge der  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Aufspaltung – zwei Gaußfunktionen sehr gut beschreiben<sup>53</sup>. Bei den moderaten  $2\theta$ -Werten in Abb. 3-14 genügte jeweils eine Gaußfunktion. Die Satellitenreflexe wurden mit einer Pseudo-Voigt-Funktion beschrieben. Bei kleinen Beugungswinkeln (z.B. Abb. 3-14, oben) wurde der Gauß-Lorentz-Mischungsparameter  $\gamma$  stets zu 1 verfeinert, d.h. die Satellitenprofile haben einen reinen Lorentzcharakter, was der Voraussage entspricht, die sich aus den Betrachtungen

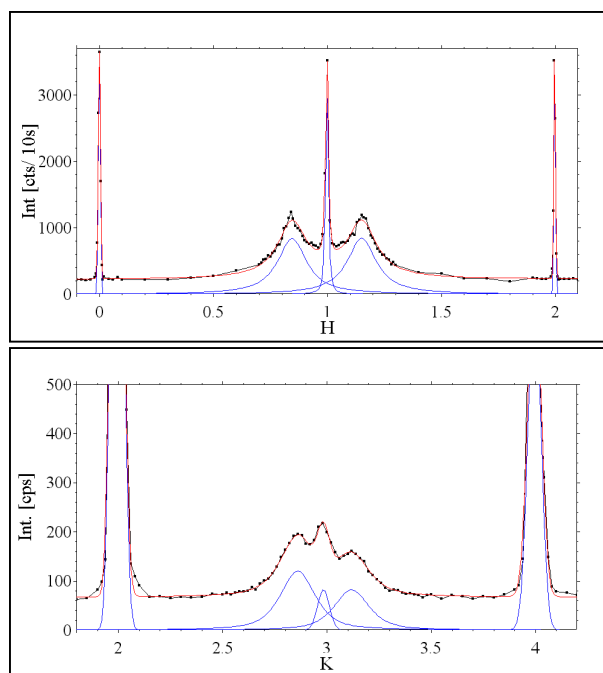


Abb. 3-14: **Oben:** K7, axialer q-Scan von (-0.2 2.2 3) bis (2.2 -0.2 3) bei  $2\theta \approx 14^\circ$  und  $T = 345^\circ\text{C}$ . **Unten:** Euc37C, q-Scan von (4 2.8 3) bis (4 4.2 3) bei  $2\theta \approx 30^\circ$  und  $T = 284^\circ\text{C}$

zur Gitterfunktion in Abschnitt 3.3.5.2 (oben) ergeben haben. Bei höheren Beugungswinkeln nimmt der Gaußanteil zu (Abb. 3-14, unten), was nach dem hier Gesagten darauf zurückzuführen ist, dass das Gauß-förmige Normalprofil in der Faltung ein zunehmendes Gewicht erhält. Der gleiche Trend wird für die a-Reflexe beobachtet: Bei kleinen  $2\theta$  (Abb. 2-12, oben) hat der a-Reflex einen reinen Lorentzcharakter, bei moderaten  $2\theta$  (Abb. 2-12, unten) bereits einen reinen Gaußcharakter.

Im Falle des gezeigten q-Scans des Kristalls K7 um den a-Reflex (1 1 3) hat das Normalprofil ein FWHM von 6.6 % des Satellitenprofils, d.h.  $V_{GF} = 0.066$ . Mit Hilfe der Kalibrierungsgleichung F 3-11 resultiert

$V_{LF} = 0.9954(1)$  und daraus mit Hilfe der Gleichung F 3-12  $\text{FWHM}_{\text{Lorentz}} = 0.155(6)$ , d.h. bei kleinen  $2\theta$ -Werten und geringen  $V_{GF}$ -Werten ist die durch die geringe Kohärenzlänge bedingte Breite praktisch identisch mit der Gesamtprofilbreite. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, dass zum einen für den Satellitenreflex im hier untersuchten Scan ein reines Lorentzprofil beobachtet wird und zum zweiten F 3-11 und Abb. 3-7 für kleine  $V_{GF}$  nichts anderes erwarten ließen.

<sup>53</sup> Dies deutet darauf hin, dass echte Einkristalle mit nicht allzu ausgeprägter Mosaikstruktur vorliegen, und dass die Faltung des Habitus-Divergenz-Effektes mit dem Geräteprofil ein Gauß-ähnliches Profil erzeugt. Da das Geräteprofil Lorentzförmig ist, bewirkt die bei kleinen  $2\theta$  vollzogene Dichteprojektion des kugelförmigen Habitus (vgl. Abschnitt 3.3.3.1) offenbar eine Korrektur der Profildanken, die den Lorentzcharakter komplett ausgleicht.

Für den Scan um (4 3 3) der Probe Euc37C resultiert mit einem mittleren  $\text{FWHM}_{\text{Satellit}}$  von 0.065(1) ein  $V_{\text{GF}}$  von 0.326. Daher ist  $V_{\text{LF}} = 0.887$  und folglich  $\text{FWHM}_{\text{Lorentz}} = 0.18(4)$ . Dieser Wert ist innerhalb der Standardabweichung identisch mit dem Wert für K7, wobei die Tendenz zu größeren Werten interessanterweise der Erwartung aus dem  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell und den TEM-Beobachtungen entspricht, dass K7 eine etwas größere Kohärenzlänge haben sollte als Euc37C.

Tab. 3-1: Parameter der Profilfunktionen, die den Reflexen in Abb. 3-14 angepasst wurden.

Probe, Scan	Reflex	2 $\theta$ [°]	Charakter	FWHM [ \Delta h ]
<b>K7, (-0.2 2.2 3) → (2.2 -0.2 3)</b>	(0 2 3)	14.22	Gauß	0.0109(2)
	(2 0 3)	14.22	Gauß	0.0096(2)
	(1 1 3)	13.50	Lorentz	0.0108(6)
	(1-q 1+q 3)	13.52	Lorentz	0.155(6)
	(1+q 1-q 3)	13.52	Lorentz	0.156(6)
<b>Euc37C, (4 1.8 3) → (4 4.2 3)</b>	(4 2 3)	26.28	Gauß	0.0583(6)
	(4 4 3)	33.37	Gauß	0.072(2)
	(4 3 3)	29.7	Gauß	0.0654(6)
	(4 3-q 3)	29.2	0.7(5)*Lorentz	0.20(4)
	(4 3+q 3)	30.12	0.7(5)*Lorentz	0.20(4)

Aus Abschnitt 3.3.5.2 ist zu entnehmen, dass im Beugungsexperiment letztlich die Einhüllende der in Abb. 3-12 gezeigten Gitterfunktionen beobachtet wird und dass die Halbhöhenbreite der Einhüllenden bei kleinen Kohärenzlängen in erster Näherung der Halbhöhenbreite einer Lorentzfunktion entspricht, für die F 3-19 gilt. Mit  $\text{FWHM}_{\text{Lorentz}} = 0.155 \approx w_{\text{G}} = 2/N_1$  lässt sich daher abschätzen, dass die Domänendurchmesser nur etwa  $N_1 = 13$  Perioden der Modulation betragen. Für  $\text{FWHM}_{\text{Lorentz}} = 0.18$  resultiert  $N_1 = 11$ . Diese Größenordnung deckt sich sehr gut mit der einfachen Überlegung in 2.4.6, dass infolge der kleinen Antiphase-domänendurchmesser um 0.1  $\mu\text{m}$ , bzw. der damit einhergehenden Störstellendichte, nur ca. 15 bis 16 Modulationsperioden ausgebildet sein können.

Die a-Überstruktur hat nahe  $T_0$  sechsmal so viele Perioden, also nach Abschnitt 2.4.6 mehr als 90 bzw. nach dem in diesem Abschnitt gefundenen Ergebnis ca. 80. Dieser Umstand erklärt sowohl die Beobachtung, dass die a-Reflexe dieselbe geringe Breite haben wie die Haupt- und c-Reflexe als auch, dass bei niedrigen  $2\theta$  ein Lorentzcharakter beobachtet wird: Während die Kohärenzlänge ausreicht, um scharfe Reflexe zu erzeugen, reicht sie noch nicht

aus, um nicht mehr von der Gestalt der Gitterfunktion beeinflusst zu sein. Bei höheren  $2\theta$  nimmt dann allerdings der Gaußcharakter überhand, weil die Breite und somit das Gewicht des Normalprofils mit  $2\theta$  erheblich zunimmt.

Mit diesen Feststellungen lässt sich im Übrigen nun auch verstehen, warum die Probe von PRESS ET AL. schärfere Satellitenreflexe zeigte: Die höheren Umwandlungstemperaturen deuten nach den Überlegungen in Kap. 2 auf ein niedrigeres  $a/c$ -Verhältnis und eine bessere Si-/Al-Fernordnung hin. Die Baufehlerdichte ist für solche Kristalle entsprechend niedriger, was zur Folge hat, dass nach KRAUSE (1982) größere Domänendurchmesser beobachtet werden. Diese können in den  $\mu\text{m}$ -Bereich gehen, so dass z.B. für einen Durchmesser von  $1 \mu\text{m}$  ca. 160 Modulationsperioden ausgebildet sind, die bereits scharfe Satellitenreflexe erzeugen, die möglicherweise bei kleinen  $2\theta$  noch einen geringen Lorentzcharakter durch den Einfluss der Gitterfunktion aufweisen. Letzteres wäre für ferngeordnete  $\beta$ -Eukryptit-Proben noch zu untersuchen.

### 3.3.6 Zur Legitimierung der Integration verbreiteter Reflexe

Im vorangegangenen Abschnitt hat sich gezeigt, dass die Verbreiterung der Satellitenreflexe allem Anschein nach auf die Verringerung der Kohärenzlänge als Folge der Störstellendichte im Einkristall zurückzuführen ist. Dies ist ein Phänomen, das dem der geringen Kristallitgrößen im Pulververfahren recht verwandt ist. Dort ist die Kohärenzlänge durch äußere Kristallgrenzen limitiert, hier durch interne Baufehler. In beiden Fällen wird die Strukturanalyse mit integrierten Intensitäten durchgeführt, obwohl die reziproken Gitterpunkte probenbedingt nicht mehr punktförmig sind, sondern eine Verteilung darstellen. Das ist auch in der Rietveldanalyse von Pulverdaten so, denn die Anpassung von Profildfunktionen an beobachtete Reflexprofile verläuft so, dass die integrierten Intensitäten mit der verwendeten Profildfunktion multipliziert und auf diese Weise um ihre Schwerpunkte verteilt werden.

In beiden Fällen beschreibt man daher auf der Basis von diffusen Intensitäten eine ferngeordnete Struktur, die so gar nicht beobachtet wurde. Die Extraktion von integrierten Intensitäten aus verbreiterten Reflexen löscht diese Informationen gleichsam aus. Es muss daher beurteilt werden, inwiefern die Beugungsdaten der weniger gut ferngeordneten Realstruktur denen einer gut ferngeordneten Realstruktur entsprechen. Hierbei ist zunächst die Grundannahme aus 3.3.5 zu bedenken, dass die durch verminderte Kohärenz veränderte Gitterfunktion das Gesamtstreuvermögen des Kristalls bzw. der Probe nicht vermindert, sondern nur anders verteilt. Daraus folgte dort das Ergebnis, dass sich bei verbreiterten Reflexen auf Basis der veränderten Gitterfunktion ein Korrekturfaktor für die integrierten Intensitäten ergibt (F 3-18).

Dieser Folgerung lag stillschweigend eine weitere Annahme zum Verhalten der Strukturfaktorfunktion  $F$  zu Grunde: Die Frage ist, ob dieser Korrekturfaktor für das Quadrat der Gitterfunktion auch die resultierende Veränderung des Quadrats der Amplitude  $A$  in F 3-16 korrekt beschreibt. Die Amplitude ist das Produkt aus Gitterfunktion  $G$  und Strukturfaktor  $F$  an einer beliebigen Stelle im reziproken Raum. Es kommt daher neben der Gestalt der Gitterfunktion darauf an, welche Krümmung die kontinuierliche Strukturfaktorfunktion in der Nähe der reziproken Gitterpunkte hat. Wenn die Krümmung gering ist, bewirkt die Strukturfaktorfunktion keine weiteren Änderungen der Amplitude, nachdem die Änderung des Quadrats der Gitterfunktion mit F 3-18 korrigiert wurde. Nur in diesem Fall repräsentiert die Struktur, die auf Basis verbreiteter Reflexe bestimmt wurde, auch eine entsprechende ferngeordnete Struktur. Variiert der Krümmungsverlauf dagegen auf kurzen Strecken stark, sind weitere, jetzt aber recht komplizierte Korrekturen erforderlich, die zudem genaue Kenntnis der Strukturfaktorfunktion und folglich des Strukturmodells voraussetzen.

Da die Strukturfaktorfunktion auf der Skala der Identitätsabstände des reziproken Gitters üblicherweise eine allmählich variierende Funktion ist, kann im Weiteren davon ausgegangen werden, dass dies auch für die vorliegenden Proben der Fall ist, bzw. dass die systematischen Fehler klein sind gegen die statistischen Messfehler. Somit wird hier eine Strukturanalyse auf Basis verbreiteter Reflexe und folglich eine Datensammlung als legitim betrachtet.

### 3.3.7 Zusammenfassung und experimentelle Berücksichtigung

#### 3.3.7.1 Vergleichende Übersicht über die Beiträge zur Reflexbreite

Die oben diskutierten Beiträge zu einem messbaren Reflexprofil zeigen unterschiedliche Charakteristika hinsichtlich ihrer Profilformen und ihrer Beugungswinkelabhängigkeiten. Die Profilformen sind nur teilweise analytisch zu erfassen: Ein im Allgemeinen unregelmäßiger Habitus führt zu einer unregelmäßigen Dichte im abgebeugten Strahl und im Reflexprofil. Daher ist die Kugelform zu bevorzugen, wenn Profiluntersuchungen beabsichtigt werden. Insbesondere die Mosaikverteilung eines Kristalls ist analytisch schwer abzuschätzen. Man geht üblicherweise davon aus, dass die Dichte des abgebeugten Strahls Gauß-förmig beeinflusst wird, obwohl es durchaus vorstellbar ist, dass nicht-isotrope Umgebungsbedingungen, bzw. zeitabhängige Änderungen während einer Synthese, oder die Temperaturgeschichte einer Probe eine nicht-isotrope Mosaikverteilung erzeugen. Diese Schwierigkeiten konnten im vorliegenden Falle dadurch umgangen werden, dass das Geräteprofil, die Mosaikverteilung und der Habitus-Divergenzeffekt im „Normalprofil“ der c- und Hauptreflexe subsummiert

werden konnten. Die Normalprofilform konnte experimentell als Gauß-förmig bestimmt werden.

Die verschiedenen Beiträge apparativer und probenbedingter Dichtefunktionen zum Reflexprofil wurden zur Bestimmung der Ursachen der beobachteten Reflexverbreiterungen und der Beträge dieser Ursachen herangezogen. Die Verbreiterungen der hier untersuchten Probenprofile gehen demnach primär auf die geringe Kohärenzlänge der modulierten Struktur zurück, die sich im Lorentzprofil der verbreiterten Satellitenreflexe niederschlägt. Die Kohärenzlänge ist hierbei durch die Zahl der aufeinanderfolgenden Perioden in den ungestörten Bereichen charakterisiert und nicht durch deren absolute Durchmesser. Daher sind die a-Überstrukturereflexe wesentlich schärfer als die Satellitenreflexe, obwohl sie durch die gleichen absoluten Domänendurchmesser bestimmt sind.

Die Bestimmung der Kohärenzlängen war letztendlich dadurch möglich, dass die mittlere und die c-Überstruktur von den Gitterstörungen offenbar so wenig berührt werden, dass sie sehr scharfe Reflexe mit einem anderen Profilcharakter (Gauß) liefern. Das Gaußprofil wurde unter Verwendung einer Kalibrierung der Gauß- und Lorentzbreiten im gefalteten Profil eliminiert, um aus dem Lorentzanteil die Zahl der ungestörten Perioden bestimmen zu können. Die Unterscheidbarkeit von Normal- und Satellitenprofilen korreliert sehr schön mit den TEM-Beobachtungen von KRAUSE (1982) und MÜLLER (1979): Offenbar sind die Antiphasendomänen ortsfest, die beim Übergang von der Hoch- zur Tiefphase entstehen. Mit zunehmender Baufehlerdichte, die wiederum sehr wahrscheinlich auf die chemisch und durch die Synthese bedingte verminderte Si-/Al-Ordnung zurückgeht, verringern sich die Durchmesser der Antiphasendomänen. Während die Fernordnungen der mittleren und der c-Überstruktur von den Antiphasengrenzen unberührt bleiben, begrenzen sie die Fernordnungen der a-Überstruktur und der modulierten Struktur.

Des weiteren konnten interessante Erkenntnisse über die Beugungswinkelabhängigkeit der verschiedenen Effekte gewonnen werden. Hierbei sind die Beiträge zum erforderlichen Öffnungswinkel  $\Delta 2\theta(2\theta)$  der Detektoröffnung und zum Scanwinkel  $\Delta \omega(2\theta)$  zu unterscheiden, die jeweils notwendig sind, um die volle integrale Intensität der Reflexe zu erfassen:

Zum ersten tritt in jedem Beugungsexperiment für beide Größen infolge der realen Wellenlängenverteilung im Primärstrahl ein Proben-unabhängiger Beitrag auf. Charakteristisch ist mit zunehmendem Beugungswinkel die Aufspaltung der Reflexe in zwei separate Maxima, deren Abstand durch F 3-7 und F 3-8 beschrieben wird. Die Verteilungen um die beiden Maxima wachsen gleichzeitig in die Breite. Zweitens: Die Divergenz des Primärstrahls dagegen bewirkt für reale, endlich ausgedehnte Proben einen „Habitus-Divergenzeffekt“, für den  $\Delta 2\theta_{HD}(2\theta)$  negativ mit  $2\theta$  korreliert (F 3-6), während  $\Delta \omega_{HD}(2\theta)$  eine Konstante ist (F 3-2),

die durch die Geräteabmessungen und den Kristalldurchmesser bestimmt ist. Zum Dritten wurden die Beiträge infolge der Mosaizität des Kristalls betrachtet. Während kein Beitrag  $\Delta 2\theta$  resultiert, kann der konstante Beitrag  $\Delta\omega_M$  erheblich und gleichzeitig schwer zu beschreiben sein.

Diese ersten drei Beiträge bestimmen das „Normalprofil“ ferngeordneter Proben. In den hier untersuchten Proben tritt darüber hinaus für die Über- und die modulierte Struktur eine Verminderung der Kohärenzlänge auf. Die Diskussion der Gitterfunktion und das damit einhergehende Konzept verbreiteter Gitterpunkte bzw. Gitterstäbchen lieferte hier den Schlüssel zum Verständnis der resultierenden Reflexverbreiterungen und Veränderungen der Profilform. Bemerkenswert ist insbesondere das Ergebnis, dass  $\Delta\omega_K(2\theta)$  gemäß F 3-15 negativ mit  $2\theta$  korreliert und die beobachtete Abhängigkeit der Satellitenreflexbreiten von  $2\theta$  sehr gut beschreibt.  $\Delta 2\theta_K(2\theta)$  ist dagegen für isotrop verbreiterte Gitterpunkte eine Konstante. Für anisotrop verbreiterte Gitterpunkte, wie die hier diskutierten Gitterstäbchen, besteht eine  $\Delta 2\theta_K(\mathbf{h})$ -Abhängigkeit, die durch die Orientierung der Stäbchenhauptachse relativ zur Ewaldkugelschale definiert ist.

Infolge dieser unterschiedlichen Charakteristika der untersuchten Beiträge hinsichtlich der resultierenden Reflexbreite konnten auch die unterschiedlichen beobachteten Profilformen verstanden werden: „Normale“ Reflexe zeigen bei allen hier untersuchten Beugungswinkeln die gleiche Form – im vorliegenden Falle eine Gaußform –, die durch das Normalprofil bestimmt ist. Die Form der verbreiterten Satellitenreflexe variiert dagegen abhängig von  $2\theta$  von einem reinen Lorentz- bis zu einem Gaußcharakter. Dieses Verhalten kann so verstanden werden, dass das Satellitenprofil bei niedrigen Beugungswinkeln vom Kohärenzlängeneffekt bestimmt wird und mit zunehmendem  $2\theta$  der Beitrag des Normalprofils zum Reflex zunimmt. Dies ist eine direkte Folge der gegenüber dem Normalprofil inversen  $2\theta$ -Abhängigkeit der durch den Kohärenzlängeneffekt bedingten Reflexbreite.

### 3.3.7.2 Apparative Berücksichtigung der Breiten $\Delta\omega$ und $\Delta 2\theta$ beim CAD4

Die Beugungswinkelabhängigkeit der Normalprofilbreiten  $\Delta 2\theta(2\theta)$  und  $\Delta\omega(2\theta)$  lassen es wünschenswert erscheinen, während einer Messung auch die Blendenöffnung und den Scanbereich beugungswinkelabhängig zu steuern. Die Gründe dafür sind: Da  $\Delta 2\theta$  für normale Reflexe bei hohen  $2\theta$ -Werten größer ist als bei niedrigen  $2\theta$ , würden Scans mit konstanten, aber hinreichenden Werten für Blende und Scanbereich bei niedrigen  $2\theta$ -Werten wesentlich größere Untergrundbeiträge erfassen als solche bei hohen  $2\theta$ , d.h. das Reflex/ Untergrundverhältnis würde variieren. Konstante Werte für  $\Delta\omega(2\theta)$  würden entweder bei kleinen  $2\theta$  Messzeit verschwenden, bzw. bei hohen  $2\theta$  die Flanken der Reflexe abschneiden und das Messer-

gebnis verfälschen. Beim CAD4-Diffraktometer können Scanbereich  $\Delta\omega_{\text{Scan}}$  [°] und Blendenöffnung  $\Delta b$  [mm] daher abhängig von  $\theta$  geregelt werden:

$$\Delta\omega_{\text{Scan}} [\text{°}] = d\text{Om} = d\text{OmA} + d\text{OmB} \cdot \tan(\theta) \quad F\ 3-20$$

$$\Delta b [\text{mm}] = \text{Apt} = \text{AptA} + \text{AptB} \cdot \tan(\theta) \quad F\ 3-21$$

Benutzer können hierbei die Parameter  $d\text{OmA}$ ,  $d\text{OmB}$ ,  $\text{AptA}$  und  $\text{AptB}$  im Steuerprogramm festlegen. Die variablen Terme  $d\text{OmB}$  und  $\text{AptB}$  werden dabei als anodenspezifisch angegeben und die konstanten Terme  $d\text{OmA}$  und  $\text{AptA}$  als probenspezifisch. Für normale Proben bedeutet das nach obigen Überlegungen, dass die konstanten Terme die Mosaizität (hellblaue Kurven in Abb. 3-16 und Abb. 3-15,  $\Delta b_M = 0$ ,  $\Delta\omega_M$  willkürlich = 0.4) und den Habitus-Divergenzeffekt (dunkelblau, Werte mit Kristalldurchmesser 0.7 mm berechnet) berücksichtigen, während die variablen Terme die Aufspaltung der Reflexe aufgrund des  $K\alpha_{1,2}$ -Dubletts (rot und orange) der Primärstrahlung beschreiben. Obwohl die beschriebenen Effekte keine  $\tan(\theta)$ -Abhängigkeit aufweisen und der Habitus-Divergenzeffekt keinen konstanten, sondern einen negativ mit  $2\theta$  korrelierten Beitrag  $\Delta 2\theta$  liefert, ist die  $\tan(\theta)$ -Beschreibung eine gute Näherung:

In Abb. 3-16 und Abb. 3-15 wurden die variablen Anteile der Funktionen F 3-20 und F 3-21 zusammen mit den in diesem Abschnitt aufgeführten Abhängigkeiten der Reflexbreiten normaler, ferngeordneter Proben eingezeichnet. Die konstanten Parameter  $d\text{OmA}$  und  $\text{AptA}$  bleiben hier unberücksichtigt. Für beide Größen  $\Delta\omega_{\text{Scan}}$  und  $\Delta b_{\text{Scan}}$  ist der beugungswinkelabhängige Beitrag bei hohen  $2\theta$  offenbar kleiner als derjenige, der durch die Aufspaltung gemäß F 3-7 bzw. F 3-8 beschrieben wird. Das ist insbesondere der Fall, wenn man die  $K\alpha_{1,2}$ -Aufspaltung nicht nur aufgrund des Abstandes der  $K\alpha_{1,2}$ -Maxima berücksichtigt (orange), sondern den Abstand aufgrund der Extremwerte der Wellenlängenverteilungen um  $K\alpha_1$  und  $K\alpha_2$ , also  $K\alpha_1 - 0.0005 \text{ \AA}$  und  $K\alpha_2 + 0.0005 \text{ \AA}$  (rot):

Im Falle der Blendenöffnung wird diese Unterschätzung möglicherweise durch die negative Korrelation des Habitus-Divergenzbeitrages kompensiert. Im Falle des Scanbereichs  $\Delta\omega_{\text{Scan}}$  scheint es sich um einen systematischen Fehler zu handeln, der nur durch einen hinreichend großen Wert für den konstanten Term  $d\text{OmA}$  aufgefangen werden kann. Die Werte der konstanten Parameter  $d\text{OmA}$  und  $\text{AptA}$  entscheiden schließlich für beide Größen  $\Delta\omega_{\text{Scan}}$  und  $\Delta b_{\text{Scan}}$  darüber, ob sie hinreichend groß sind, um für alle „normalen“ Reflexe bei allen  $2\theta$  die gesamte integrale Intensität zu erfassen

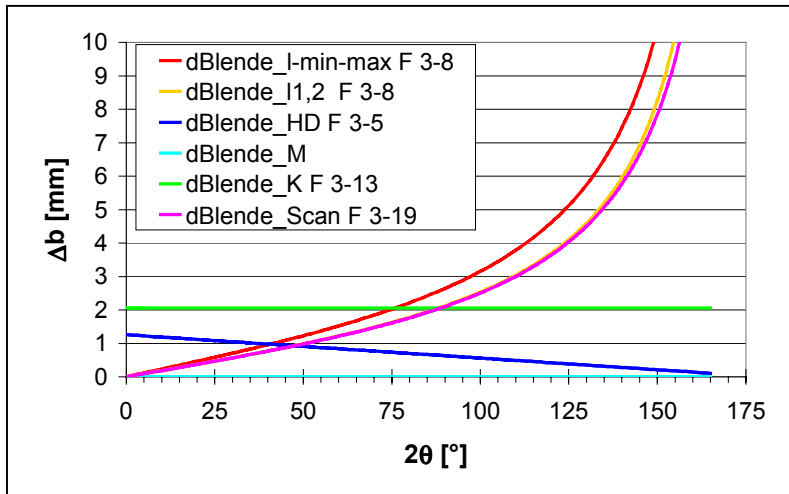


Abb. 3-15: Einzelbeiträge zur erforderlichen Blendenöffnung  $\Delta b(2\theta)$  und der  $2\theta$ -abhängige Beitrag  $\text{AptB} \cdot \tan(\theta)$  in der CAD4-Steuerung  $\Delta b_{\text{Scan}}$  (pink).  $\Delta b_{\text{Scan}}$  ist für hohe  $2\theta$  systematisch zu klein, so dass AptA hinreichend groß gewählt werden muss, damit die Blende während der Messung auch beim maximalen  $2\theta$ -Wert genügend weit geöffnet ist.

die rote Kurve (Aufspaltung aufgrund des Abstandes zwischen minimaler und maximaler Wellenlänge und nicht aufgrund  $K\alpha_{1,2}$ ) in der Addition zu berücksichtigen ist und nicht die orange.

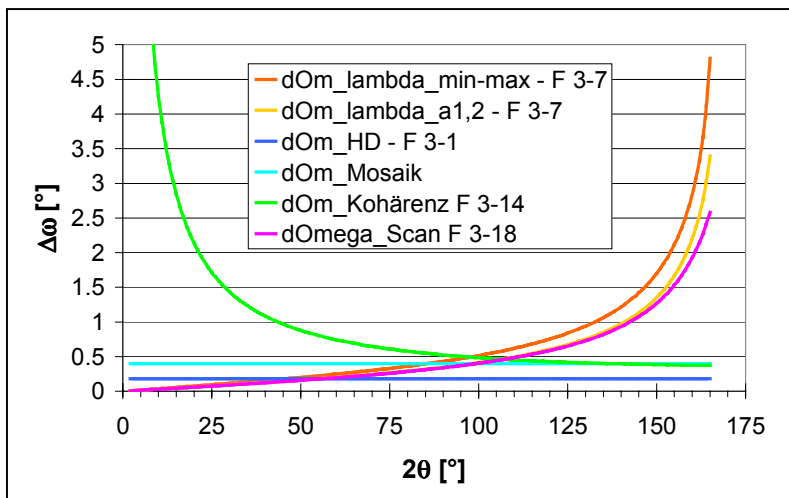


Abb. 3-16: Einzelbeiträge zum erforderlichen Scanbereich  $\Delta\omega(2\theta)$  in und der  $2\theta$ -abhängige Beitrag  $\text{AptB} \cdot \tan(2\theta)$  in der CAD4-Steuerung  $\Delta\omega_{\text{Scan}}$  (pink).  $\Delta\omega_{\text{Scan}}$  ist für hohe  $2\theta$  systematisch zu klein.  $\Delta\omega_{\text{Kohärenz}}$  kann darin nicht berücksichtigt werden.

(Kohärenzeffekt, grüne Kurven für  $\Delta\omega_K$  bzw.  $\Delta b_K$ ), zeigt jedoch, dass dies nicht für den Scanwinkel der Satellitenreflexe bei den vorliegenden Proben gilt.

Die grünen Kurven in Abb. 3-16 und Abb. 3-15 wurden nach F 3-14 bzw. F 3-15 mit dem Parameter  $S = 0.371$  berechnet, der sich aus den Daten ergab. Bis zu recht hohen  $2\theta$ -Werten dominiert dieser Effekt die Scanbreite  $\Delta\omega$ , obwohl für die Berechnung von  $\Delta\omega_K$  und  $\Delta b_K$  im Gegensatz zu den anderen Größen beobachtete FWHM zugrunde liegen und nicht die

Das bedeutet, dass die Funktionen F 3-20 und F 3-21 bei jedem  $2\theta$  größer oder gleich der Summe der anderen Breiten sein müssen. Das resultiert daraus, dass die Breiten der einzelnen Effekte wie oben erwähnt – Basisbreiten sind, die sich – bei der Faltung im Gegensatz zu den FWHM einfach addieren. Für den Effekt der Wellenlängenverteilung bedeutet dies, dass

Beim CAD4 können Blendenöffnung und Scanbereich also in erster Näherung so gesteuert werden, dass für die Reflexe normaler Proben bei jedem Beugungswinkel ein optimales Reflex/ Untergrundverhältnis zu erzielen ist. Ein Blick auf die Beugungswinkelabhängigkeit der Breite von Reflexen, die von verbreiterten reziproken Gitterpunkten bestimmt wird



Basisbreiten. Letztere sind deutlich größer, doch wurde hier auf deren Bestimmung verzichtet, weil erstens die Basisbreiten der verwendeten Lorentzkurven willkürlich begrenzt werden müssten und zweitens die FWHM die Dominanz des Effektes hinreichend belegen. Um solche Reflexe zu vermessen, muss daher auf einen größeren konstanten Term  $A_{ptA}$  für die Blendenöffnung und eine geeignete Steuerung des Scanwinkels geachtet werden. Während ersteres trivial ist und nur die physikalische Grenze der maximalen Blendenöffnung bedacht werden muss, ist es für die Steuerung des Scanwinkels besonders vorteilhaft, die Scanbreite abhängig von dem zu vermessenden Abschnitt einer Gittergeraden im reziproken Raum zu definieren. Dies wird mit axialen  $q$ -Scans erreicht, die in Kap. 4 eingehender diskutiert werden.

### 3.4 Zur Richtigkeit integraler Intensitäten aus Profilanpassungen mittels *least squares*-Verfahren

#### 3.4.1 Parameterkontrolle durch Simulation von überlappenden Reflexen

In vorangegangenen Abschnitten wurden bereits Diagramme gezeigt, die den Verlauf der gemessenen, abgelenkten Intensität entlang einer Geraden im reziproken Raum ( $q$ -Scans) oder entlang des dabei miterfassten Scanwinkels  $\omega$  wiedergeben. Um die integralen Intensitäten der darin überstrichenen überlappenden Reflexe zu ermitteln, wird hier das *least squares*-Verfahren eingesetzt. Zur Gewinnung eines Datensatzes für die Kristallstrukturanalyse müssen tausende solcher Scans aufgenommen und ausgewertet werden, woraus ein großer mess- und datenverarbeitungstechnischer Aufwand resultiert. Um diesen Aufwand zu rechtfertigen, soll hier untersucht werden, wie zuverlässig die numerischen Ergebnisse einer solchen Analyse überlappender Reflexe sind.

Um diesem Zweck kontrolliert dienen zu können, muss ein Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Größen erfolgen. Der naheliegende Weg wäre es, beobachtete, integrale Intensitäten mit den Parametern einer *least squares*-Verfeinerung zu vergleichen. Die separate Integration der Reflexe ist jedoch nur möglich, wenn die betreffenden Reflexe nicht überlappen. Es ist aber gerade die Überlappung, welche die *least squares*-Analyse notwendig macht. Daher wurde hier ein anderer Weg beschritten, um beobachtete integrale Intensitäten mit verfeinerten Parametern überlappender Reflexe vergleichen zu können: Zunächst wurden synthetische Diagramme berechnet, die den beobachteten Diagrammen mit Blick auf die relativen Intensitäten, die Reflexbreiten, die Profilformen und die Reflexpositionen ähnlich sind. Die resultierenden Kurven wurden mit einem Zufallsgenerator um die berechneten Werte herum gestreut und dann einer *least squares*-Analyse unterzogen. Um beur-

teilen zu können, in welchem Maße der Grad der Überlappung das Analyseergebnis beeinflusst, wurde schließlich in solchen Diagrammen der Abstand der Reflexe untereinander variiert. Im Detail wurden folgende Schritte unternommen:

Für den ersten dieser drei Schritte wurde zunächst das beobachtete  $I(\mathbf{h})$ -Diagramm von  $(-0.2 \ 2.2 \ 3)$  nach  $(2.2 \ -0.2 \ 3)$  von K7 in eine  $\omega$ -abhängige Darstellung überführt. Das ist ohne Weiteres möglich, da jeder Messpunkt sowohl bezüglich des reziproken Gitters definiert ist als auch bezüglich der Goniometerachsenwinkel. Da während der Messung sowohl die  $(h \ k \ l)$ -Position als auch die Goniometerwinkel aufgezeichnet wurden, genügt es, die Abszisse entsprechend auszutauschen. Gegen diese Daten wurden wie schon zuvor im *least squares*-Verfahren die Parameter einer Linearkombination aus sechs Funktionen verfeinert: Eine lineare Funktion zur Simulation des Untergrundes, zwei Gaußfunktionen für die beiden c-Reflexe bei  $(2 \ 0 \ 3)$  und  $(0 \ 2 \ 3)$  und drei Pseudo-Voigt-Funktionen zur Beschreibung des überlappenden Triplets aus dem a-Reflex und der beiden zugehörigen Satelliten.

Da hier nur untersucht werden soll, ob überlappende Reflexe durch eine *least squares*-Anpassung gut separiert werden können, werden im Folgenden nur die lineare Untergrund- und die drei Pseudo-Voigt-Funktionen des Triplets berücksichtigt. Die für sie durch die Verfeinerung ermittelten Parameter wurden nun verwendet, um eine Reihe von 11 synthetischen Diagrammen zu berechnen. Sie unterscheiden sich nur durch die Variation des Abstandes  $q$  der Satelliten vom a-Reflex. Hierzu wurden die Positionsparameter  $x_C$  der Pseudo-Voigt-Profile so verändert, dass der Abstand  $q$  im jeweiligen Diagramm in Schritten von 0.015 zwischen 0.15 und 0 beträgt. Das entspricht bezüglich der hier aufgetragenen Abszisse  $\omega$  einer Variation des Abstandes von ca.  $3$  bis  $0^\circ$ . Die übrigen Parameter,  $y_0$  und  $y_1$  der linearen Funktion und die Parameter Fläche  $A$ , volle Halbhöhenbreite  $w$  und Mischung  $\gamma$  der drei Pseudo-Voigt-Profile wurden für alle Simulationen konstant gehalten.

Diese synthetischen Datensätze wurden im nächsten Schritt durch die Generierung von Zufallszahlen wie folgt gestreut, um die Statistik des realen Experimentes nachzustellen. Jede Schrittentensität  $y_i$  wurde in Excel unter Berücksichtigung der typischen Standardabweichung  $\sqrt{y_i}$  wie folgt zu  $y_{is}$  modifiziert:

$$y_{is} = y_i - \sqrt{y_i} + \text{Zufallszahl} \cdot (2 \cdot \sqrt{y_i}) \quad F\ 3-22$$

wobei die Zufallszahl in Excel definitionsgemäß zwischen 0 und 1 liegt. Eine wichtige Nebenbedingung bei diesem Verfahren ist dadurch gegeben, dass die Summe der Schrittentensitäten nicht signifikant verändert werden sollte, da sonst auch die integralen Intensitäten verändert würden. Anders ausgedrückt sollte die Summe der durch F 3-22 berechneten Abweichungen

$$\sum y_i - y_{is} \approx 0$$

F 3-23

sein. Mehrfache Neuberechnungen von F 3-22 zeigten, dass dies nicht automatisch der Fall ist, was vermutlich daraus resultiert, dass die geringe Anzahl von Schritten im Diagramm einen zu kleinen Stichprobenumfang lieferte, um statistisch verteilte Abweichungen zu erzeugen. Dieses Problem wurde dadurch gelöst, dass F 3-22 so oft neu berechnet wurde, bis F 3-23 zufällig erfüllt war. Eine willkürliche Beeinflussung der Berechnung wurde automatisch dadurch vermieden, dass bei jeder Wiederholung alle Schrittintensitäten  $y_{is}$  in einer einzigen Sequenz neu berechnet wurden.

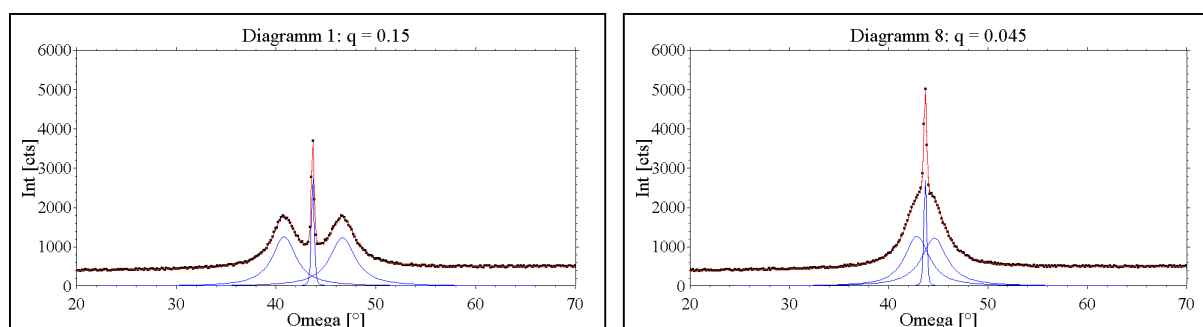


Abb. 3-17: Diagramme 1 und 8 einer Serie von 11 „synthetischen Datensätzen“ (s. Text). Durch Änderung der Variable  $q$  im reziproken Raum bzw. der Reflexpositionen bzgl. des Scanwinkels  $\omega$  wurden die sonst unveränderten Reflexe im Tripletts zunehmend übereinandergeschoben (**schwarze** „Datenpunkte“). Anschließend wurde durch das *least squares*-Verfahren jeweils eine Summenfunktion (**rot**) aus drei Pseudo-Voigt-Profilen (**blau** über der Basislinie eingezeichnet) und einem linearen Untergrund (nicht separat eingezeichnet) angepasst.

Nun stand eine Reihe „synthetischer Datensätze“ zur Verfügung, gegen die Verfeinerungen der Parameter einer Funktion durchgeführt wurden, die aus der Summe dreier Pseudo-Voigt-Funktionen und einer linearen Funktion bestand. Die zur Diagrammberechnung verwendeten „beobachteten Werte“ und die Verfeinerungsergebnisse der Parameter sind für 8 der 11 Datensätze in Tab. 3-2 (unten) aufgeführt. Die Datensätze 3 bis 5 wurden aus Platzgründen ausgespart, lieferten jedoch auch keine von der Simulation abweichenden Parameter. Zwei Beispieldiagramme mit den „synthetischen Daten“ und den berechneten Funktionen sind in Abb. 3-17 gezeigt. Zu den Startwerten: In allen Fällen wurden zunächst die gleichen Startwerte für die Parameter  $x_C$ ,  $A$ ,  $w$  und  $\gamma$  verwendet, d.h.  $x_{C1} = 40.7$ ,  $x_{C2} = 43.7$ ,  $x_{C3} = 46.6$ ,  $A_1 = 3000$ ,  $A_2 = 500$ ,  $A_3 = 3000$ ,  $w_1 = 2$ ,  $w_2 = 0.3$ ,  $w_3 = 2$ ,  $\gamma_1 = 0.5$ ,  $\gamma_2 = 0.5$  und  $\gamma_3 = 0.5$ .

Obwohl die Positionsparameter  $x_C$  damit z.T. sehr weit von den korrekten Werten entfernt lagen, waren für die Diagramme bis zur Nr. 6 mit diesen Startwerten keine weiteren Benutzereingriffe notwendig, um das absolute Minimum in der Verfeinerung und eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Parameter mit den „beobachteten“ zu erzielen. Für die Diagramme mit den Nummern 7 und 8 waren bessere  $x_C$ -Startwerte nötig, um zum Erfolg zu kommen. Bei den Diagrammen 9 und 10 wurden trotz verbesserter Startwerte für alle Parameter nicht annähernd die „beobachteten Werte“ gefunden. Bei Diagramm 11 (Überlappung der

drei Reflexe an identischer Position) war keine Verfeinerung möglich, ohne wenigstens einen der A-Parameter festzuhalten.

Die Standardabweichungen wachsen mit zunehmender Überlappung der drei Reflexe, wie aus den Zeilen der Parameter  $x_C$ , A und w in Tab. 3-2 zu entnehmen ist. Dies reflektiert die Tatsache, dass die Einzelprofile zunehmend überlappen und somit immer weniger „Datenpunkte“ der synthetischen Diagramme von nur einem Reflexbeitrag dominiert sind. Der Trend in den Standardabweichungen ist daher nicht überraschend.

Tab. 3-2: Verfeinerte Parameter der 11 „synthetischen Diagramme“. Auf signifikante Stellen gerundete Werte mit Standardabweichungen. Die Diagramme 1 bis 8 lieferten die Erwartungswerte, 3 bis 5 wurden daher aus Platzgründen ausgespart. „Beobachtete“ Werte, die zur Erstellung der Diagramme verwendet wurden, sind *kursiv* gedruckt. Bis Diagramm 8 konnten alle „beobachteten“ Parameter sehr gut durch die Verfeinerung reproduziert werden.

Name	<i>beob</i> <sup>54</sup>	q=0.15	q=0.135	q=0.075	q=0.06	q=0.045	q=0.03	q=0.015	q=0
	Nr. →	1	2	6	7	8	9	10	11
<b>xC1</b> <sup>55</sup>		<i>40.81</i>	<i>41.0962</i>	<i>42.241</i>	<i>42.5272</i>	<i>42.8134</i>	<i>43.0996</i>	<i>43.3858</i>	<i>43.672</i>
		40.804(6)	41.093(7)	42.23(1)	42.51(2)	42.84(4)	43.00(9)	44.11(8)	43.52(5)
<b>A1</b>	<i>5723</i>	5730(30)	5750(40)	5580(70)	5800(100)	5800(200)	4600(700)	7000(900)	3000(0)
<b>w1</b>	<i>2.897</i>	2.89(2)	2.90(2)	2.81(3)	2.89(4)	2.96(7)	2.8(1)	3.13(6)	4.2(2)
<b>g1</b>	<i>l</i>	1(0)	1(0)	1(0)	1(0)	0.96(3)	1.0(5)	1(0)	0.9(0)
<b>xC2</b>	<i>43.672</i>	43.6735(9)	43.6750(9)	43.6735(9)	43.6690(9)	43.6746(9)	43.670(1)	43.670(1)	43.6705(10)
<b>A2</b>	<i>1146</i>	1140(10)	1140(10)	1150(20)	1200(30)	1110(40)	1190(50)	1650(30)	1060(50)
<b>w2</b>	<i>0.3252</i>	0.324(3)	0.329(3)	0.325(2)	0.32(3)	0.331(3)	0.319(3)	0.337(5)	0.329(3)
<b>g2</b>	<i>0.4699</i>	0.49(3)	0.44(3)	0.49(4)	0.58(4)	0.41(6)	0.56(6)	1(0)	0.35(8)
<b>xC3</b> <sup>55</sup>		<i>46.644</i>	<i>46.3468</i>	<i>45.158</i>	<i>44.8608</i>	<i>44.5636</i>	<i>44.2664</i>	<i>43.9692</i>	<i>43.672</i>
		46.661(7)	46.369(8)	45.14(1)	44.87(2)	44.58(3)	44.17(6)	43.03(8)	43.70(1)
<b>A3</b>	<i>6014</i>	5960(40)	5980(60)	6160(80)	5900(100)	5900(200)	7100(700)	4100(800)	8770(70)
<b>w3</b>	<i>3.089</i>	3.07(2)	3.18(3)	3.16(3)	3.06(5)	3.09(5)	3.15(6)	2.7(1)	2.68(5)
<b>g3</b>	<i>l</i>	1(0)	0.97(2)	1(0)	0.98(2)	1(0)	1(0)	1(0)	1(0)

<sup>54</sup> „Beobachtete Werte“, die bei der Erstellung verwendet wurden. Fehlende Werte dort, wo die Startwerte von Datensatz zu Datensatz variieren, d.h. bei den xC-Parametern, deren Startwerte zeilenweise angegeben sind.

<sup>55</sup> Obere Zeile = „beobachtete Werte“, die bei der Erstellung verwendet wurden, untere Zeile = verfeinerte Parameter.

### 3.4.2 Bedeutung der Verfeinerungen für die Datenanalyse

Die Bedeutung dieser Ergebnisse für die vorliegende Untersuchung lässt sich wie folgt erfassen: Wie in Abschnitt 3.3.5 gezeigt wurde, sind die Breiten der am Triplet beteiligten Reflexe unterschiedlichen funktionalen Abhängigkeiten unterworfen. Die Breite der Satelliten nimmt mit  $2\theta$  ab, die der a-Reflexe zu. Da die Satelliten im reziproken Gitter stäbchenförmig ausgebildet sind, ist deren Reflexbreite zusätzlich eine Funktion der relativen Orientierung, in der sie beim Scan die Ewaldkugelschale durchschreiten.

Infolge dieser Beiträge variiert der Grad der Überlappung im Triplet aus zwei Satelliten und einem a-Reflex sowohl mit  $2\theta$  als auch mit der Orientierung der Gitterstäbchen im Raum. In diesem Abschnitt wurde zwar nur die relative Position der drei Reflexe in einem Triplet variiert und nicht deren Breiten, aber solange die beteiligten Profile nicht grundsätzlich ihren Charakter verändern, wird diese Simulation die genannten realen Verhältnisse gut beschreiben. Die Simulation zeigt ein Versagen des *least squares*-Verfahrens nur für den Fall an, dass die drei Reflexe fast vollkommen oder vollkommen überlappen. Das resultiert daraus, dass die beteiligten Profile (Gauß und Lorentz) durchaus sehr ähnlich sind. Da dies die beobachteten Profile sind, bleibt die Frage zu klären, ob dieser Fall im Experiment auftritt.

Sie lässt sich wie folgt beantworten: Alle Scans über Reflextripletts des  $\beta$ -Eukryptits werden als q-Scans ausgeführt, d.h. entlang reziproker Gittergeraden. Die Längsachsen der Satellitengitterstäbchen und die Reflextriplettachsen haben die gleiche Richtung und Lage und erstrecken sich außerdem parallel zu einer der drei hexagonal äquivalenten reziproken Gitterachsen  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  oder  $\mathbf{a}^*-\mathbf{b}^*$ . Im Bild der Ewaldkonstruktion lässt sich in Analogie zur Diskussion einzelner Gitterstäbchen in 3.3.5 zeigen, dass die reziproken Gitterabschnitte, die jeweils ein Gitterpunkttriplett überspannen, die Ewaldkugelschale während eines Scans je nach Beugungswinkel und Goniometerwinkeln in beliebiger Orientierung durchschreiten können. Über den Grad der Überlappung und somit die Auflösung der einzelnen Reflexe im Triplet entscheidet der Winkel  $\alpha_{se}$  zwischen der Reflextriplettachse und der Ewaldkugelschale. Die beste Auflösung wird erzielt, wenn  $\alpha_{se}$   $90^\circ$  beträgt, vollständige Überlappung tritt bei  $0^\circ$  auf. Bei Reflextripletts mit kleinen  $\alpha_{se}$  muss daher auf eine *least squares*-Analyse verzichtet werden, die betreffenden integralen Intensitäten können nicht ermittelt und auch nicht im Datensatz berücksichtigt werden.

Auf die genaue Bestimmung von  $\alpha_{se}$  für die ca. 2000 Scans wurde im Rahmen dieser Untersuchung jedoch verzichtet, da im Rahmen des folgenden Abschnitts einfache Kriterien dafür gefunden wurden, welche der prinzipiell messbaren axialen q-Scans bei der Analyse berücksichtigt werden können.

### 3.4.3 Zur Verwendbarkeit von Triplet-Scans für die *least squares*-Analyse

Im vorangegangenen Abschnitt wurde festgestellt, dass bei der Vermessung von überlappenden Reflextripletts das in Abb. 3-18 gezeigte prinzipielle Problem auftritt: Je nachdem, welcher Winkel  $\alpha_{se}$  zwischen der Hauptachse des Reflextripletts und der Ewaldkugelschale während des Scans vorliegt, erscheinen die drei überlappenden Reflexe gut ( $\alpha_{se} = 90^\circ$ ) oder schlecht ( $\alpha_{se} \ll 90^\circ$ ) aufgelöst im Scanprofil  $I(\omega)$ . Im Extremfall von  $\alpha_{se} = 0^\circ$  durchschreiten alle drei Reflexe während eines  $\omega$ -Scans annähernd gleichzeitig die Ewaldkugelschale, so

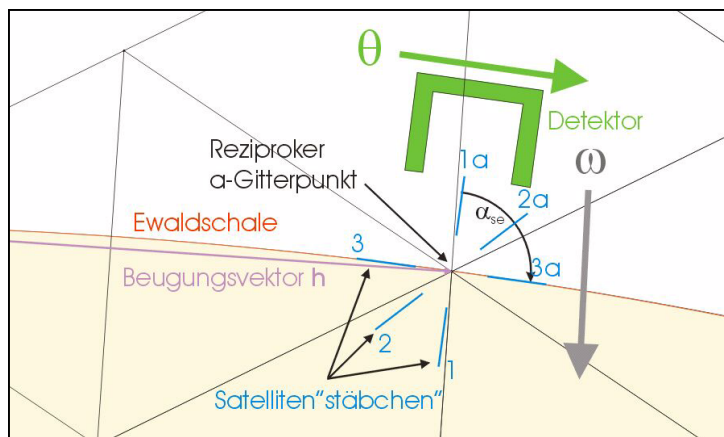


Abb. 3-18: Problematik der relativen Orientierung zwischen Reflextriplett (a-Gitterpunkt und zwei Satellitenstäbchen) und Ewaldkugelschale. Scan 1  $\rightarrow$  1a zeigt im  $\omega$ -Scan und im  $q$ -Scan drei getrennte Maxima. Scan 3  $\rightarrow$  3a zeigt im  $\omega$ -Scan ein Maximum, im  $q$ -Scan wird nur  $\theta$  bewegt, während das Triplet permanent in Beugungsstellung ist, ohne mit  $\omega$  abgetastet zu werden.

dass nur ein einziges Maximum zu beobachten ist.

Im Falle axialer  $q$ -Scans kommt ein weiteres prinzipielles Problem erschwerend hinzu: Da die Goniometerpositionen der Messschritte mittels Indizes HKL und Ebenendrehwinkel Psi gesteuert

werden, stellt sich im Extremfall von  $\alpha_{se} = 0^\circ$  die Situation ein, dass der Scanbereich  $\Delta\omega_{Scan} \approx 0^\circ$  beträgt, der Scanbereich  $\Delta 2\theta_{Scan}$  dagegen maximal wird. In diesem

Fall ist das ganze Reflextriplett also permanent in Beugungsposition, und folglich ist die Grundbedingung einer integralen Intensitätsmessung – der reziproke Gitterpunkt soll mit seinem vollen Durchmesser die Ewaldkugelschale durchschreiten – nicht annähernd erfüllt. Es ist unmittelbar verständlich, dass solche Scans keiner erfolgreichen Extraktion der integralen Intensitäten unterworfen werden können.

Da das Problem nicht nur bei  $\alpha_{se} = 0^\circ$  auftritt (Totalüberlappung und  $\Delta\omega_{Scan} \approx 0^\circ$ ), sondern gemäß der Simulationsrechnungen in Abschnitt 3.4 auch bei weitgehender Überlappung, müssen Kriterien gefunden werden, um Scans mit unseparierbaren Tripletts von solchen mit separierbaren Tripletts zu scheiden. Außerdem muss untersucht werden, welche Scans so durchgeführt wurden, dass aus ihnen die Bestimmung integraler Intensitäten legitim erscheint. Beide Informationen können nach den folgenden Überlegungen unmittelbar aus dem Betrag des beim Scan überstrichenen Winkels  $\Delta\omega_{Scan}$  gewonnen werden: Die Frage nach der Legitimierung zur Extraktion integraler Intensitäten kann beantwortet werden, wenn ein minimal erforderlicher Scanbereich  $\Delta\omega_{Scan,1}$  definiert werden kann. Die Frage nach der Separierbarkeit

der drei Tripletintensitäten kann durch grafische Inspektion einiger intensitätsstarker Scans geklärt werden. Auch hierdurch kann ein minimaler Scanbereich  $\Delta\omega_{\text{Scan},2}$  definiert werden, der mit  $\Delta\omega_{\text{Scan},1}$  abzugleichen bleibt. Der verbleibende Teil dieses Abschnitts ist den Details dieser Antworten gewidmet.

Zunächst soll  $\Delta\omega_{\text{Scan},1}$  bestimmt werden. Die übliche Messung integraler Intensitäten mit kontinuierlichem  $\omega$ -Scan erfordert, dass der reziproke Gitterpunkt während des Scans mit seinem vollen Querschnitt durch die Ewaldkugelschale tritt. Das Scanprofil überspannt infolgedessen die gesamte Basisreflexbreite sowie beiderseitig des Reflexes einen hinreichend großen Scanbereich im Untergrund<sup>56</sup>.  $\Delta\omega_{\text{Scan},1}$  ergibt sich unmittelbar aus diesen Kriterien. Die integrale Intensität wird anschließend durch Subtraktion der Untergrundintensität von der Gesamtintensität ermittelt. Für die Satellitenreflexe der vorliegenden Proben sind diese Anforderungen jedoch schwer zu erfüllen:

Wie in Abschnitt 3.3.5 gezeigt wurde, sind die Satellitenreflexe in guter Näherung Lorentz-förmig. Die Lorentzfunktion hat jedoch die ungünstige Eigenschaft, dass die Flanken mit zunehmendem Abstand vom Maximum immer flacher abfallen. Zu hohen und zu niedrigen Abszissenwerten konvergiert die Lorentzfunktion zwar gegen Null, erreicht diesen Wert jedoch nicht. Ebenfalls aus Abschnitt 3.3.5 ist zu entnehmen, dass reale Reflexe für Kristalle mit sehr kleinen Kohärenzlängen mit einem ähnlichen Problem behaftet sind. Sie erreichen praktisch nie Null, der Anteil der Intensität, der vom Grundniveau der Intensität eingeschlossen wird und zu anderen Untergrundbeiträgen hinzutritt, beträgt gemäß F 3-13 in diesen Fällen mehrere % der gestreuten Intensität. Aus beiden Tatsachen folgt, dass es für solche Reflexe nicht möglich ist, einen Scan von Untergrund zu Untergrund zu fahren.

Da jedoch der im Scan dem Untergrund einverleibte Anteil mit F 3-13 bestimmt werden kann und man die Satellitenreflexe gut durch Lorentzprofile beschreiben kann, ist es auch nicht erforderlich, tatsächlich von Untergrund zu Untergrund zu messen. Für eine *least squares*-Analyse genügt es bei bekannter Reflexform, wenn der Scan so breit ist, dass die Intensität im Profil auf einen definierten Bruchteil des Maximums abgefallen ist. Das ist durch die Tatsache belegt, dass die Parameter aus den Verfeinerungen gegen die begrenzten, synthetischen Profile in Abschnitt 3.4 bis zu einem gewissen Überlappingsgrad sehr gut den Erwartungswerten entsprachen. Einen minimalen Scanbereich  $\Delta\omega_{\text{Scan},1}$  zu bestimmen, ist also unter diesen Umständen gleichbedeutend damit, den  $\omega$ -Abstand zwischen den beiden Positionen zu berechnen, an denen die Intensität auf einen definierten Bruchteil des Maximums ab-

---

<sup>56</sup> Beim CAD4 werden z.B. zunächst die Breiten einiger Reflexe gemessen. Der eigentliche Scanbereich wird dann vom Steuerprogramm so erweitert, dass je 1/6 des Scans rechts und links des Reflexes zusätzlich im Untergrund gemessen werden.

gefallen ist. Im Falle überlappender Reflexe ist hierzu der Abstand  $\Delta\omega_A$  zu addieren, der zwischen den Maximapositionen der beiden am weitesten auseinander liegenden Reflexe besteht.

In dieser Arbeit wird die auf Fläche = 1 normierte Form der Lorentzfunktion verwendet, mit der die integrale Intensität unter der Lorentzkurve gleich dem mit der Lorentzfunktion multiplizierten Parameter A ist. Die Funktion lautet:

$$f(x) = A \cdot \frac{2}{w \cdot \pi} \cdot \left( 1 + 4 \cdot \left( \frac{x - x_C}{w} \right)^2 \right)^{-1} \quad F\ 3-24$$

A ist der Flächenparameter, w die volle Halbhöhenbreite (FWHM),  $x_C$  die Position auf der Abszisse. Gesucht sind nun die x-Werte  $x_1$  und  $x_2$ , bei denen der Funktionswert ein Bruchteil  $1/g$  der Höhe des Maximums  $H_{\max}$  ist:

$$f(x) = \frac{1}{g} \cdot H_{\max} = \frac{1}{g} \cdot \frac{A \cdot 2}{w \cdot \pi} = \frac{A \cdot 2}{w \cdot \pi} \cdot \left( 1 + 4 \cdot \left( \frac{x - x_C}{w} \right)^2 \right)^{-1} \quad F\ 3-25$$

Nach wenigen Umformungsschritten zur Auflösung nach x resultiert daraus die Gleichung:

$$x_{1,2} = x_C \pm \sqrt{\frac{w^2}{4} \cdot (g - 1)} \quad F\ 3-26$$

Im vorliegenden Fall beschreibt die Abszisse x den Scanwinkel  $\omega$ ,  $x_C$  die Position des zu untersuchenden Reflexes in  $[\omega]$ . Die erforderliche Scanbreite  $\Delta\omega_{\text{Reflex}}$  für einen Lorentzförmigen Reflex der Halbhöhenbreite w innerhalb der Grenzen, die durch den Bruchteil  $1/g$  der Reflexhöhe definiert ist, beträgt dann:

$$\Delta\omega_{\text{Reflex}} = x_1 - x_2 = 2 \cdot \sqrt{\frac{w^2}{4} \cdot (g - 1)} \quad F\ 3-27$$

Neben dem gewünschten Bruchteil  $1/g$  muss also die Halbhöhenbreite w des abzutastenden Reflexes bekannt sein. Sie ist gemäß der Diskussion in 3.3 eine Funktion des Beugungswinkels  $2\theta$ , und zwar in unterschiedlicher Weise für die normalen Reflexe bzw. die Satellitenreflexe. Bei den hier untersuchten Proben werden q-Scans über je drei in einem Triplet überlappende Reflexe durchgeführt. Da die Triplets von zwei Satelliten begrenzt sind, ergibt sich die erforderliche Gesamtscanbreite aus der Summe des Abstandes zwischen den beiden Satelliten und der Scanbreite für einen Satellitenreflex nach F 3-27. In F 3-27 ist für  $w(2\theta)$   $[\omega]$  demzufolge nach F 3-15 die funktionale Abhängigkeit für Satelliten mit  $S_{\text{Daten}} = 0.371$  anzusetzen.

Der Abstand der Satelliten  $\Delta\omega_A$  kann dagegen näherungsweise direkt aus den Daten entnommen werden: Sämtliche q-Scans wurden mit den gleichen Schrittweiten bzgl. rationa-



ler Indizes durchgeführt. Mit dem festen Abstand  $q \approx 1/6$  [reziproke Einheiten] der Satelliten vom a-Reflex sind daher die Schritte definiert, die dem  $q$ -Wert am nächsten liegen. Da für alle Schritte neben den rationalen HKI auch die Messpositionen bzgl.  $\omega$  protokolliert werden, können also annähernd korrekte  $\omega$ -Positionen der Satellitenmaxima  $\omega_1$  und  $\omega_2$  direkt aus den Daten gelesen werden. Die erforderliche Gesamtscanbreite  $\Delta\omega_{Scan,1}$  kann daher unter Berücksichtigung von F 3-27, F 3-15 und  $\Delta\omega_A = \omega_2 - \omega_1$  nachträglich bestimmt werden, wenn man den Bruchteil  $1/g$  willkürlich festlegt:

$$\Delta\omega_{Scan,1} = \Delta\omega_A + 2 \cdot \sqrt{\frac{(0.371/\sin\theta)^2}{4}} \cdot (g-1) \quad F\ 3-28$$

Die zweite Bestimmung des erforderlichen Scanbereichs ( $\Delta\omega_{Scan,2}$ ) basiert auf der graphischen Beurteilung der Separierbarkeit der drei Reflexe im Triplett. Sie ist zwar weniger exakt, es ist aber trotzdem nützlich, auch sie zu Rate zu ziehen, um die Spreu der nicht verwertbaren Scans vom Weizen der verwertbaren Scans zu trennen.

Nachdem ca. 2000  $q$ -Scans über Reflextripletts durchgeführt wurden, wurden deren Teilintensitäten nach dem in Kap. 4 vorgestellten Verfahren integriert. Die hierzu erzeugten *least squares*-Anpassungen können in der „Diagrammansicht“ von GKLS komfortabel durch einfaches Blättern optisch inspiziert werden. Zusätzlich wurde mit GKLS eine Tabelle erstellt, die neben integralen Intensitäten auch die tatsächlich beim Scan überstrichenen Scanbereiche  $\Delta\omega_{Scan,2}$  und die nach F 3-28 berechneten Werte  $\Delta\omega_{Scan,g=50}$  für  $g = 50$  sowie den Quotienten  $Q_{\Delta\omega} = \Delta\omega_{Scan,g=50}/\Delta\omega_{Scan,2}$  enthielt. Die Tabelle wurde nun nach  $Q_{\Delta\omega}$  umgekehrt sortiert. Anschließend wurden intensitätsstarke Diagramme aus dieser Liste in GKLS daraufhin inspiziert, ob die drei Reflexe im Triplett gut aufgelöst erscheinen. Das Diagramm mit dem höchsten  $Q_{\Delta\omega}$ -Wert, das noch gut aufgelöst erschien und in dem die *least squares*-Parameter problemlos unabhängig bestimmt werden konnten, wurde als Grenze zwischen nicht verwertbaren Diagrammen (größere  $Q_{\Delta\omega}$ -Werte) und verwertbaren Diagrammen (kleinere  $Q_{\Delta\omega}$ -Werte) definiert. Der auf diese Weise bestimmte Grenz- $Q_{\Delta\omega}$ -Wert betrug für die vorliegenden Daten 2.56. Damit konnten ca. 90 % der gemessenen Scans als verwertbar eingestuft werden.

Würde man dagegen den Grenz- $Q_{\Delta\omega}$ -Wert willkürlich so festlegen, dass die Intensität der Lorentzreflexe in den Flanken auf  $1/g = 1/50$ 'stel der Maximalintensität abgefallen sein muss, also dass der Grenz- $Q_{\Delta\omega}$ -Wert = 1 betrüge, wäre der verwertbare Bruchteil wesentlich geringer. Mit Hilfe der graphischen Inspektion gelingt es also, den Grenzwert ohne Verlust der Bestimmungssicherheit mit Blick auf die verwendbare Datenmenge deutlich günstiger zu wählen.

Folgende Bemerkungen zur Bedeutung dieses Vorgehens seien erläuternd hinzugefügt: Während bei  $\omega$ -Scans der Scanbereich stets hinreichend groß gewählt werden kann, um

integral messen zu können, ergibt sich der tatsächliche Scanbereich  $\Delta\omega_{\text{Scan},2}$  für jeden q-Scan unterschiedlich aus dem Messverfahren. Tritt für einen Scan die Situation ein, dass sein Vektor im reziproken Raum tangential an die Ewaldschale stößt, kann er nicht mit Erfolg durchgeführt werden. Griffe man in diesen Fällen auf  $\omega$ -Scans zurück, um für sie das Problem zu beseitigen, wäre nichts gewonnen, denn im  $\omega$ -Scan sind die Triplettreflexe nicht aufgelöst. Daher ist es sogar nützlich, wenn solche Scans mit dem angegebenen Verfahren nachträglich eliminiert werden. Sie hinterlassen zwar Lücken im Datensatz, aber diese können im Falle des  $\beta$ -Eukryptits dank der hexagonalen Symmetrie durch symmetrisch äquivalente Reflexe gefüllt werden.

## 4 Datensammlung mit „axialen q-Scans“

In vorangegangenen Kapiteln wurden immer wieder Scans entlang reziproker Gittergeraden – sogenannte q-Scans – herangezogen, um die Gestalt der Beugungsdaten für die vorliegenden  $\beta$ -Eukryptit-Proben zu dokumentieren. In diesem Kapitel sollen q-Scans genauer betrachtet werden, um ihre Anwendung zur Gewinnung von Beugungsdatensätzen zu untersuchen.

Eine vorläufige Begründung für die Suche nach einem neuen Messverfahren soll an dieser Stelle vorweg geschickt werden: Bei überlappenden Reflexen ist eine Separierung notwendig, wenn man sich die Vorteile separater integrierter Intensitäten in einer Strukturanalyse zu Nutze machen will. Wenn man erreicht, dass ein Reflextriolett aus zwei Satelliten und einem dazwischen liegenden a-Reflex in seiner Längserstreckung abgetastet wird, dann können deren einzelne integrale Intensitäten anschließend durch Anpassung dreier geeigneter Profilkfunktionen an derart gewonnene Daten separiert werden, wie in Abschnitt 3.4 gezeigt wurde.

### 4.1 Axiale q-Scans im Vergleich zu herkömmlichen Scans

In Abb. 4-1 ist eine schematische dreidimensionale Zeichnung in die Blattebene projiziert, anhand der die Standard-Scantechnik der  $\omega$ -Scans und die hier zu untersuchenden q-Scans verglichen und diskutiert werden sollen. Blau eingezeichnet in das kartesische Achsensystem eines Goniometers mit der Basiseinheit [ $1/\text{\AA}$ ] sind zwei Vektoren  $\mathbf{H}_1$  und  $\mathbf{H}_2$  vom Ursprung des reziproken Gitters zu zwei beliebigen Punkten im reziproken Raum des Kristalls. Ihre Längen sind hier zur Vereinfachung der Zeichnung identisch gewählt und entsprechen dem Radius der eingezeichneten Kugel. Das Goniometerachsensystem sei hier wie beim CAD4 definiert, d.h. der Primärstrahl verläuft in Richtung  $-\mathbf{x}$  und  $\mathbf{y}$  befindet sich im rechtshändigen System zusammen mit  $\mathbf{x}$  in der Horizontal- (auch Beugungs-) Ebene des Diffraktometers,  $\mathbf{z}$  zeigt nach oben. Der Kristall befindet sich in einer zufälligen Orientierung bzgl. dieses Achsensystems.

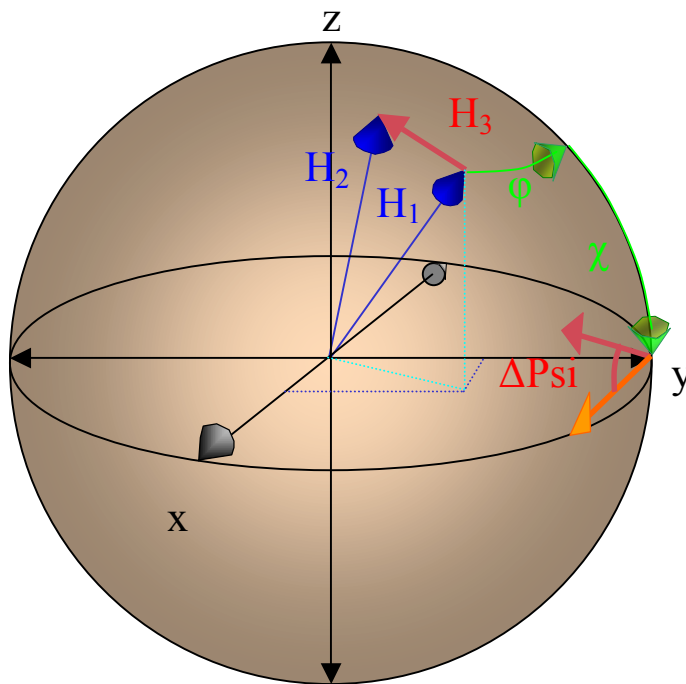


Abb. 4-1: Hilfszeichnung zur Erläuterung der unterschiedlichen Scan-techniken  $\omega$ - vs. axialer q-Scan (s. Text).

Man stelle sich in einem ersten Szenario vor, dass  $\mathbf{H}_1$  und  $\mathbf{H}_2$  reziproke Gittervektoren sind, an deren Endpunkten sich reziproke Gitterpunkte mit den Indizes  $(hkl)_1$  und  $(hkl)_2$  befinden, die dank guter Fernordnung punktförmig sind. Man würde ihre integralen Intensitäten mit Hilfe von Standard- $\omega$ -Scans im sogenannten *bisecting* Modus erfassen. Am Beispiel von  $\mathbf{H}_1$  sind die notwendigen Rotationen der Goniometerachsen  $\varphi$  und  $\chi$  eingezeichnet: Zunächst wird der Kristall und folglich sein reziprokes Gitter um  $\varphi$  bezüglich  $\mathbf{z}$  gedreht, bis  $\mathbf{H}_1$  in der  $\mathbf{y}$ - $\mathbf{z}$ -Ebene des Achsensystems zu liegen kommt. Anschließend erfolgt eine Drehung um  $\chi$  bezüglich  $\mathbf{x}$ , bis  $\mathbf{H}_1$  in Richtung  $\mathbf{y}$  zeigt. Nach diesen Operationen befindet sich der rot eingezeichnete Vektor  $\mathbf{H}_3$  in der neuen Lage mit Ursprung im eingezeichneten Endpunkt von  $\mathbf{y}$ , d.h. die Endpunkte der Vektoren  $\mathbf{H}_1$  und  $\mathbf{H}_2$  liegen immer noch auf der Oberfläche der eingezeichneten Kugel,  $\mathbf{H}_1$  befindet sich in der  $\mathbf{x}$ - $\mathbf{y}$ -Ebene nach  $\mathbf{y}$  zeigend, während  $\mathbf{H}_2$  oberhalb der  $\mathbf{x}$ - $\mathbf{y}$ -Ebene zu liegen kommt.

Der Standard- $\omega$ -Scan in *bisecting position* erfolgt nun um die Beugungsposition mit  $\omega = \theta$  herum, indem der Kristall mit seinem reziproken Gitter um die  $\omega$ -Achse des Goniometers gedreht wird, die ebenfalls mit  $\mathbf{z}$  zusammen fällt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Einzeichnung der Ewaldkugel und von  $\omega$  verzichtet. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die entsprechenden Verhältnisse in der  $\mathbf{x}$ - $\mathbf{y}$ -Ebene der Abb. 3-2 z.B. mit  $\mathbf{H}_1 = \mathbf{g}_1$  entnommen werden können. Der dort gezeigte graue Kreis entspricht dem Schnitt der hier braun gezeigten Kugel mit der  $\mathbf{x}$ - $\mathbf{y}$ -Ebene und der  $\omega$ -Scan erfolgt, indem  $P_1$  in Abb. 3-2 (S. 117) von einer Position außerhalb der Ewaldkugel in eine Position innerhalb verfahren wird.

In einem zweiten Szenario (Abb. 4-2) stelle man sich vor, dass der rote Vektor  $\mathbf{H}_3$  ein Tripletts aus einem a-Gitterpunkt und zwei Satellitenstäbchen überspanne, so dass der Endpunkt von  $\mathbf{H}_1$  mit dem Startpunkt des ersten Satellitenstäbchens und der Endpunkt von  $\mathbf{H}_2$  mit dem Endpunkt des zweiten Satellitenstäbchens übereinstimme, und der a-Gitterpunkt zentral auf  $\mathbf{H}_3$  zu liegen komme. In der *bisecting position* des a-Gitterpunktes befände sich der rote

Vektor nach Drehung um  $\varphi$  und  $\chi$  mit seinem Schwerpunkt in der gezeigten Position am Endpunkt von  $\mathbf{y}$ . Führt man nun durch Drehung um  $\omega$  ( $\parallel \mathbf{z}$ ) einen Standard- $\omega$ -Scan über den a-Gitterpunkt aus, wäre die Auflösung der drei Reflexe dadurch vermindert, dass der rote Vektor um den Winkel  $\Delta Psi$  aus der Beugungsebene des Diffraktometers herausgedreht ist. Bei  $\Delta Psi = 90^\circ$  träte Totalüberlappung ein, der in den Detektorquerschnitt fallende Anteil des Triplets wäre von der vertikalen Öffnung des Detektors abhängig, und in jedem Falle wäre nur ein Maximum zu beobachten.

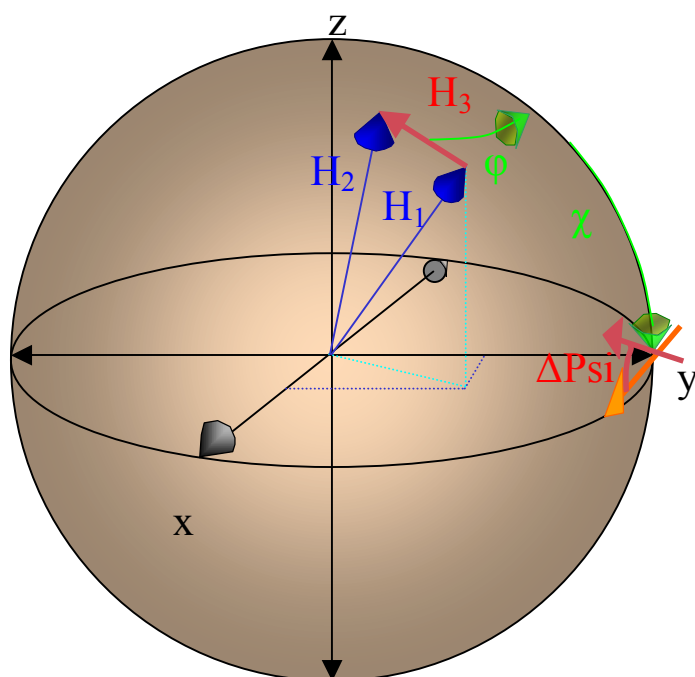


Abb. 4-2:  $\mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_2$  überspannen zwei Satellitenstäbchen und einen zentral dazwischen liegenden a-Gitterpunkt. Der a-Gitterpunkt wird hier durch Drehung um  $\varphi$  und  $\chi$  in die *bisecting position* bei  $\mathbf{y}$  gebracht.

Eine erste Anforderung an Scans über überlappende Reflexe resultiert also aus der Beobachtung, dass die Auflösung der drei Reflexe im Triplett prinzipiell dann am besten ist, wenn die Triplettachse in der Beugungsebene des Diffraktometers zu liegen kommt. Die beste Auflösung erzielen zu wollen, wird hier als selbstverständliche Voraussetzung angenommen, da nur dann Hoffnung besteht, überhaupt die drei Einzelintensitäten im Triplett separieren zu können. Um die beste Auflösung zu erreichen, ist daher eine Drehung  $Psi$  des reziproken Gitters und folglich des Kristalls um den Beugungsvektor

erforderlich, deren Betrag hier mit  $\Delta Psi$  bezeichnet wird. Die Anforderung ist beim CAD4 messtechnisch realisierbar, indem der Winkel  $Psi$  für die Messung direkt mit den Indizes  $hkl$  des zu messenden Gitterpunktes angegeben wird. Das Steuerprogramm berechnet daraus automatisch die erforderlichen Änderungen der Goniometerwinkel  $\varphi$ ,  $\chi$  und  $\omega$ , mit Hilfe derer der Kristall mitsamt seinem reziproken Gitter gedreht werden muss (Details zur Berechnung in 4.3.3.1). Da sich die erforderlichen Drehwinkel  $Psi$  im Allgemeinen von Gitterpunkt zu Gitterpunkt unterscheiden, ist es erforderlich, für jeden Scan über ein Triplett einen individuellen Winkel  $Psi$  zu bestimmen und dem Steuerprogramm die erforderlichen Messpositionen durch eine  $hklPsi$ -Liste anzugeben.

Eine zweite Anforderung beruht auf dem in Kap. 3 untersuchten Verhalten der Reflexbreiten abhängig vom Beugungswinkel  $2\theta$ . Insbesondere resultiert aus verbreiterten Git-

terpunkten, bzw. den für die vorliegenden Proben anzunehmenden Gitterstäbchen eine untypische negative Abhängigkeit der Reflexbreiten von  $2\theta$ . Da für Einkristallbeugungsexperimente üblicherweise ferngeordnete Kristalle mit nicht überlappenden Reflexen vorausgesetzt werden, sehen die Steuerprogramme für die Datensammlung nur Standard- $\omega$ - oder  $\omega$ - $x\theta$ -Scans vor, deren Scanbereich sich in positiver Abhängigkeit von  $\theta$  steuern lässt, wie detailliert in Abschnitt 3.3.7 dargestellt wurde. Dies führt zu der messtechnischen Aufgabe, den Scanbereich abhängig von  $\theta$  auf andere Weise korrekt zu wählen.

Im vorliegenden Falle resultiert eine dritte Anforderung aus der Tatsache der Überlappung je dreier Reflexe in Form von Triplets. Die Triplets erstrecken sich auf reziproken Gittergeraden und die Längsachsen der jeweils zwei beteiligten Satellitenstäbchen koinzidieren ebenfalls mit dieser jeweiligen Richtung. Nur in wenigen Triplets liegt die Situation vor, dass alle drei beteiligten Reflexe bei annähernd gleichem Beugungswinkel streuen. In allen Fällen, in denen dies nicht so ist, genügt daher kein einfacher  $\omega$ -Scan, um die Intensität über das gesamte Triplet abzutasten. Es muss vielmehr dafür Sorge getragen werden, dass der Detektor während des Scans permanent so mitgeführt wird, dass zu jedem Zeitpunkt die Intensität jenes Punktes bzw. kleinen Abschnittes auf der reziproken Gittergeraden in den Detektor fällt, der gerade die Ewaldkugelschale durchschreitet.

Die zweite und die dritte Anforderung lassen sich mit Hilfe so genannter *q-Scans* zuverlässig erfüllen, die zum Repertoire moderner Diffraktometer-Steuerprogramme gehören<sup>57</sup>, aber nicht für die Datensammlung verwendet werden. Es handelt sich um schrittweise entlang reziproker Gittergeraden durchgeführte Scans. Sie werden z.B. vom Benutzer durch die Angabe rationaler Start- und Endindizes  $hkl$  und die Zahl der gewünschten Schritte definiert oder durch die Angaben eines rationalen  $hkl$ -Schwerpunktes, eines Schrittes  $\Delta h\Delta k\Delta l$  und die Zahl der gewünschten Schritte. Die zweite Anforderung, dass der Scanbereich in untypischer Weise jedem Scan über verbreiterte Gitterpunkte angepasst werden muss, lässt sich hiermit z.B. erfüllen, indem der Betrag des abzutastenden reziproken Gitterabschnittes hinreichend groß und für alle Scans gleich gewählt wird. Weiter unten (Abschnitt 4.5.1) wird allerdings deutlich, dass normale, fast punktförmige reziproke Gitterpunkte hiermit schwieriger zu erfassen sind. Die dritte Forderung, dass der Detektor mit dem aktuell beugenden Gitterabschnitt mitgeführt werden muss, wird bei *q-Scans* automatisch erfüllt.

Die erste Forderung, dass das Reflextriplett, bzw. der zu untersuchende reziproke Gitterabschnitt, während des gesamten Scans in der Beugungsebene des Diffraktometers zu liegen kommen soll, wird mit einfachen *q-Scans* dagegen nicht erfüllt. Ohne explizite Angabe

---

<sup>57</sup> Dies ist allerdings für das hier verwendete CAD4 nicht der Fall.

des Winkels  $\Psi$  zu jedem Schritt werden die rationalen hkl-Schrittpositionen während des q-Scans in der *bisecting position* angefahren, die von der zufälligen Orientierung des Kristalls bezüglich des Goniometerachsensystems abhängen. Eine solche Situation liegt in Abb. 4-1 und Abb. 4-2 vor. Als Folge dessen lässt sich beobachten, dass während des q-Scans im Allgemeinen alle vier Goniometerwinkel  $\varphi$ ,  $\chi$ ,  $\omega$  und  $\theta$  verändert werden (vgl. 4.3.3.1).

Normale q-Scans sind im Hinblick auf die Standardisierung der Intensitätenintegration darüber hinaus dann problematisch, wenn der Detektor wie am CAD4 eine variable horizontale und eine feste vertikale Blende hat. Der Detektor hat folglich in den meisten Messpositionen einen rechteckigen Durchlass. Bei vertikaler Bewegung des reziproken Gitterpunktes (große  $\chi$ -Bewegung) trägt also jeweils ein anderer Anteil des Triplets zur Datensammlung bei als bei horizontaler Bewegung (keine  $\chi$ -Bewegung). Die Folge wären unterschiedliche Messwerte abhängig von der Bewegungsrichtung des reziproken Gitterpunktes. Dieses Problem wäre in erster Näherung dadurch zu lösen, dass man eine kreisrunde Blende statt der variablen, rechteckigen verwendet. Der Verlust im Reflex/ Untergrund-Verhältnis durch Wahl einer für jeden Reflex genügend großen Kreisblende wäre sicher zu verschmerzen. Allerdings müsste dann immer noch analysiert werden, welchen Einfluss gekrümmte Bewegungsbahnen reziproker Gitterpunkte auf die integrale Intensität haben.

Es ist daher am zuverlässigsten, wenn man der ersten Anforderung Genüge tut. In diesem Fall sind  $\varphi$  und  $\chi$  während des gesamten Scans konstant, und nur  $\omega$  und  $\theta$  variieren abhängig vom jeweiligen hkl-Schritt. Das lässt sich unter Verwendung des bestehenden Steuerprogramms am CAD4 am einfachsten dadurch bewerkstelligen, dass man zu jedem hkl-Schritt im q-Scan den passenden Winkel  $\Psi$  angibt, unter dem der abzutastende reziproke Gitterabschnitt in der Beugungsebene des Diffraktometers zu liegen kommt. Von den drei Goniometerachsen  $\varphi$ ,  $\chi$  und  $\omega$ , die der Ausrichtung des Kristalls im Raum dienen, finden bei einem solchen Scan nur Drehungen um eine einzige, die  $\omega$ -Achse statt. Für diesen besonderen Scantyp wird hier die Bezeichnung *axialer q-Scan* eingeführt, um ihn von den gängigen q-Scans zu unterscheiden.

## 4.2 Eigenschaften und Notwendigkeit axialer q-Scans

*Axiale q-Scans* sind bereits durch jene Eigenschaft hinreichend gerechtfertigt, die im Zusammenhang mit der ersten Anforderung angeführt wurde: Dreht man den zu untersuchenden reziproken Gitterabschnitt mit dem Winkel  $\Psi$  um einen reziproken Gittervektor, der z.B. auf das Zentrum dieses Gitterabschnittes zeigt, so treten folgende Extremfälle auf: Der gesamte Gitterabschnitt tritt gleichzeitig durch die Ewaldkugelschale, wenn der Winkel zwischen

der den Gitterabschnitt umfassenden Geraden und der Beugungsebene des Diffraktometers maximal ist. Liegt die Gerade dagegen in der Beugungsebene, wird die gewünschte maximale Auflösung erzielt.

Eine Drehung um  $\Psi$  stellt leider die einzige Möglichkeit dar, Einfluss auf die Auflösung zu nehmen. Ein nicht lösbares, prinzipielles Auflösungsproblem stellt sich dagegen dadurch, dass die hier zu untersuchenden Triplets Geraden folgen, die zu je einer der drei hexagonal äquivalenten  $\mathbf{a}^*$ -Achsen parallel sind. Je nach Position des Triplets im reziproken Raum kommt es auch im Falle axialer q-Scans zu großen Überlappungen bis hin zur Totalüberlappung. Dies ist z.B. bei moderaten Beugungswinkeln dann der Fall, wenn die Triplettachse annähernd parallel zum Beugungsvektor zu liegen kommt. In diesem Fall sind alle drei Gitterpunkte unabhängig von  $\Psi$  bei moderaten Beugungswinkeln immer nur gleichzeitig abzutasten, und es wird nur ein Maximum beobachtet. Da ein zweiter Freiheitsgrad zur Drehung des Triplets nicht besteht, gibt es keine Möglichkeit zur Überwindung dieses Problems. Daher steht im vorliegenden Falle gemäß Abschnitt 3.4.3 nur ein Teil, nämlich ca. 90 % der Triplets für eine Datensammlung zur Verfügung.

Die im vorangegangenen Abschnitt genannten Anforderungen zwei und drei erzwingen zwar nicht *axiale* q-Scans, aber auf jeden Fall *q-Scans*. Standard- $\omega$ -Scans kommen aus den dort genannten Gründen nicht in Frage. Gegenüber herkömmlichen q-Scans verfügen *axiale* q-Scans jedoch über eine weitere Eigenschaft, die sie zur ausschließlichen Wahl machen: q-Scans sind im Allgemeinen kein standardisiertes Datensammlungsverfahren. Um sie dazu zu machen, ist es einerseits erforderlich, ein Skalierungsgesetz zu formulieren, nach dem integrierte Intensitäten aus ihnen zu entnehmen sind, und andererseits sind unabhängige Tests unabdingbar, die eine Überprüfung der formulierten Gesetzmäßigkeit erlauben. Da während axialer q-Scans nur der  $\omega$ - und der  $\theta$ -Kreis des Diffraktometers bewegt werden, besteht die Möglichkeit, die Daten aus axialen q-Scans direkt mit denen aus  $\omega$ -Scans zu vergleichen, wenn man beide Scans bezüglich der gleichen Abszisse, nämlich  $\omega$  auswertet. Das Verfahren wird detailliert in Abschnitt 4.5 vorgestellt.

Um axiale q-Scans zur Standard-Datensammlung einsetzen zu können, müssen einige naheliegende Fragen diskutiert werden: Welche Beziehung besteht zwischen Intensitätsdaten aus Routineverfahren und q-Scan-Daten? Ist es ein konstanter Faktor, eine lineare Beziehung oder eine beliebige Funktion? Erfordern axiale q-Scandaten eine Lorentzkorrektur oder fällt sie bei Scans entlang reziproker Gittergeraden weg? Wäre dies der Fall, müsste sich ein dem Lorentzfaktor entsprechendes Gesetz in den jeweiligen Intensitätsverhältnissen zeigen. Die folgenden Abschnitte dokumentieren den im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich durchgeführ-



ten Versuch, diese Fragen zu klären und axiale q-Scans als ein neues Standard-Datensammlungsverfahren zu etablieren.

Ein letztes, nicht zu vernachlässigendes Argument für die erforderliche Skalierung beruht auf den speziellen Eigenschaften der vorliegenden Proben: Da die Haupt- und c-Reflexe normale Reflexbreiten und -formen aufweisen, während die Satelliten stark verbreitert sind und zudem mit den a-Reflexen überlappen, ist es aus Gründen der Messzeitersparnis wünschenswert, die ersteren im Standard- $\omega$ -Verfahren abzutasten und nur letztere im neuartigen Verfahren axialer q-Scans. Ein solcher Mischdatensatz lässt sich natürlich nur verwenden, wenn die axialen q-Scan-Daten standardisiert sind und mit den  $\omega$ -Scan-Daten auf die gleiche Skala gebracht werden.

## 4.3 Die Vorbereitung axialer q-Scans für das CAD4-Goniometer

### 4.3.1 Wahl der Steuerparameter

Um das Steuerprogramm des CAD4 für die Messung von axialen q-Scans einzurichten, müssen einerseits für die Steuerparameter im „datcin“-Dialog geeignete Werte angegeben und andererseits eine Datei zur Verfügung gestellt werden, die eine Liste der zu messenden *hklPsi*-Schrittpositionen beinhaltet. Da weder normale noch axiale q-Scans im Rahmen des CAD4-Steuerprogramms vorgesehen sind, wird hier das entsprechende Vorgehen detailliert vorgestellt.

Für jede Datensammlung am CAD4 müssen die sogenannten „datcin“-Parameter benutzerdefiniert gesetzt werden. Standard- $\omega$ -Scans über reziproke Gitterpunkte mit ganzzahligen Indizes *hkl* werden so durchgeführt, dass zunächst unter Verwendung der Orientierungsmatrix<sup>58</sup> die vier Goniometerwinkel berechnet werden, unter denen der reziproke Gitterpunkt in Beugungsstellung ist. Dann wird  $\omega$  zum Erreichen der Startposition um die durch *dOmA* und *dOmB* benutzerdefinierten Beträge zu negativen Winkeln in eine Position verfahren, die sich im Untergrund abseits des reziproken Gitterpunktes befindet. Nun erfolgt ein *Pre-Scan* um  $\omega$  über den reziproken Gitterpunkt bis in den Untergrund jenseits. *dOmA* und *dOmB* müssen entsprechend gewählt werden. Aus dem *Pre-Scan* wird die Winkelgeschwindigkeit [ $^{\circ}/\text{min}$ ] ermittelt, mit der eine gute Statistik erzielt wird, und dann erfolgt der endgültige Scan.

---

<sup>58</sup> Die Orientierungsmatrix beinhaltet spaltenweise die Koordinaten der drei reziproken Gittervektoren bezüglich des kartesischen Goniometerachsensystems.

Da axiale q-Scans schrittweise entlang reziproker Gittergeraden erfolgen sollen, muss dieser Automatismus komplett unterdrückt werden. Die Messung an definierten Schrittpositionen auf der reziproken Gittergeraden soll mit stehendem Goniometer erfolgen. Mit der Standardsoftware ist dies nur im sogenannten Background-Modus möglich. Die erforderlichen Eingaben sind:

1. `datcin` → `backg 1 -10 0.01`
2. `datcin` → `scan 0.01 0 5 0 0`

Weitere Einstellungen betreffen die Wahl des Messmodus:

3. `datcin` → `mode file`
4. `goncon` → `filhkl` → Dateiname mit `hklPsi`-Liste angeben.

Die Parameter der Anweisung `backg` sind: 1 = Untergrund-Messung; -10 = 10 Sekunden links von der vorgewählten `hkl`-Position messen; 0.01 = Abstand [ $^{\circ}$ ] von der vorgewählten `hkl`-Position. Leider war es nicht möglich, den Detektorabstand von der vorgewählten `hkl`-Position exakt auf  $0^{\circ}$  zu setzen. Der kleinste mögliche Wert betrug 0.01, so dass ein gewisser systematischer Fehler bei der Messung vorliegt. Dessen Betrag ist jedoch gemäß folgender Überlegung vernachlässigbar klein: Die Detektoröffnung wird hier mit konstant 5 mm vorgewählt (vgl. `scan`-Parameter). Bei einem Goniometerradius von 175 mm entspricht dies einem Öffnungswinkel  $\Delta\theta = 2 \cdot \tan(2.5/175) \approx 1.6^{\circ}$ , gegen den der systematische Fehler von  $0.01^{\circ}$  vernachlässigbar klein ist. Dies wurde auch dadurch bestätigt, dass Messungen rechts bzw. links von der vorgewählten `hkl`-Position identische Ergebnisse lieferten, obwohl üblicherweise die aus der Orientierungsmatrix berechnete, vorgewählte Reflex-Position nicht exakt mit der wahren Position übereinstimmt.

Die Parameter der Anweisung `scan` sind:  $d\Omega_A = 0.01^{\circ}$ ;  $d\Omega_B = 0$ ;  $Apt_A = 5$  mm,  $Apt_B = 0$ ,  $Typ = 0$ . Mit diesen Einstellungen erfolgt nach dem Anfahren der vorgewählten `hkl`-Position unabhängig vom Beugungswinkel zunächst ein kurzer Pre-Scan mit  $\Delta\omega \approx 0.016^{\circ}$ , der allerdings folgenlos bleibt, da durch die `backg`-Parameter anschließend eine stationäre Messung an der durch die Orientierungsmatrix definierten Position erzwungen wird. Daher ist die Durchführung des Pre-Scans eigentlich Zeitverschwendung, aber leider nicht zu unterdrücken. Sämtliche Messpunkte werden im vorliegenden Beispiel mit einer konstanten Detektoröffnung von 5 mm aufgezeichnet, da die Öffnung bei allen Beugungswinkeln groß genug sein muss, eine mit  $2\theta$  negativ korrelierte Steuerung der Detektoröffnung gemäß 3.3.7 aber nicht vorgesehen ist.

Der Messmodus `file` wird hier gewählt, da es nur in Form einer `hklPsi`-Liste möglich ist, mit dem CAD4 axiale q-Scans durchzuführen. Die `hklPsi`-Liste wird dem Programm in Form einer Datei zur Verfügung gestellt, deren Name dem Programm mit der Anweisung

„filhkl“ im Dialog „goncon“ angegeben wird. Die Erstellung einer *hklPsi*-Liste wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

### 4.3.2 Erstellung von *hklPsi*-Listen für das CAD4

Die einzelnen axialen q-Scans sollten jeweils über gleich große reziproke Gitterabschnitte erfolgen und die gleichen Schrittabfolgen umfassen. Diese Maßnahmen verbessern später wesentlich die Möglichkeiten zur Automatisierung der Auswertung. Da die Satelliten in den Triplets bei fast allen Beugungswinkeln deutlich breiter sind als die a-Reflexe, ist es aber nicht unbedingt sinnvoll, äquidistante Schritte über den einzelnen Scan zu verwenden. Insbesondere tritt bei niedrigen Beugungswinkeln das Problem auf, dass die Breite des a-Reflexes nur einen Bruchteil der Satellitenbreite beträgt. Die Schrittdichte sollte daher im zentralen Bereich des a-Reflexes deutlich größer sein als im Bereich der Satelliten.

Sämtliche axialen q-Scans wurden nach diesen Vorgaben mit der gleichen Schrittzahl erzeugt und zunächst in einer einzigen ASCII-Datei ohne Leerzeilen untereinander geschrieben. Als deutlich wurde, dass das CAD4-Steuerprogramm nicht mehr als ca. 3000 Zeilen pro Listendatei zur Verarbeitung akzeptiert, wurde die Gesamtliste auf mehrere Dateien mit je ca. 2800 Schritten verteilt. Die Generierung der Gesamtliste erfolgte mit der hierfür erstellten q-Scan-Routine im Programm GKLS. Basis für die Generierung war eine tabellarische Liste von a-Reflexen aus dem zu untersuchenden Abschnitt des reziproken Gitters. Da die q-Scan-Messungen im hier vorgestellten Verfahren sehr langwierig sind, wurde auf Basis der angenommenen hexagonalen Symmetrie 1/12 des reziproken Gitters bis ca.  $35^\circ \theta_{M_0}$  untersucht. Die Liste wird von der Routine aus der Quelltablelle eingelesen, und dann wird um jeden a-Reflex herum nach dem vorgegebenen Muster ein axialer q-Scan in Form einer *hklPsi*-Liste berechnet, die in eine Zieltabelle geschrieben wird. Das Verfahren zur Ermittlung der Liste soll im Folgenden anhand eines Beispiels erläutert werden (Abb. 4-3):

Soll beispielsweise das Triplet um den a-Reflex (1 1 3) herum von (1.5 0.5 3) bis (0.5 1.5 3) abgetastet werden, legt man zunächst die Schrittpositionen fest, an denen für eine definierte Zeit im oben beschriebenen *Background*-Modus die in den Detektor fallende Intensität gezählt werden soll. Das geschieht in der q-Scan-Routine von GKLS durch eine Textzeile, mit der die Schrittpositionen in GKLS generiert werden. Im gezeigten Beispiel (Abb. 4-3) genügt (1 1 3) der dritten *hkl*-Bedingung, so dass der in Spalte „HKL-Schritte“ angegebene q-Scan generiert wird.

Die Anweisung „s“ in Spalte „Art“ bestimmt, dass (1 1 3) der Schwerpunkt des abzutastenden Gitterabschnittes sein soll. Der Startpunkt wird aus der Summe und der Richtung der Schritte berechnet, was hier zu (1.5 0.5 3) führt. Vom Startpunkt aus folgen zunächst

zehn, dann vier, einer, vier, einer, vier und wieder zehn Schritte mit den jeweils in den Klammern angegebenen Schrittweiten. Die hier gewählte Schrittfolge trägt der Tatsache Rechnung, dass die zentral im q-Scan erfassten a-Reflexe über einen großen Beugungswinkelbereich wesentlich schmäler sind als die Satelliten.

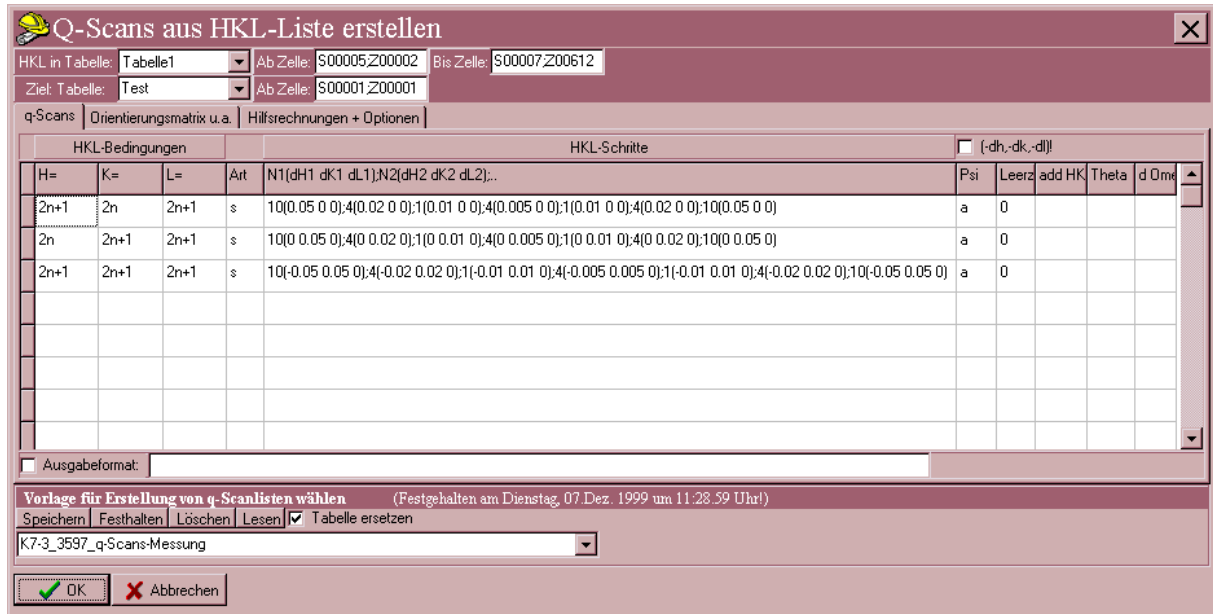


Abb. 4-3: q-Scan-Dialog in GLKS, mit Hilfe dessen aus einer hkl-Liste eine Serie von axialen oder normalen q-Scans erstellt werden kann. Oben werden die Quelltablette, der Ort der Quell-hkl-Liste in der Quelltablette, die Zieltabelle und die erste Zelle des zu schreibenden Bereichs in der Zieltabelle angegeben. In der Mitte können abhängig von expliziten hkl-Bedingungen q-Scans definiert werden. In Spalte „Art“ bedeutet „s“, dass das Quell-hkl-Tripel den Schwerpunkt des Scans darstellen soll, die folgende Spalte enthält Anweisungen zur Schrittfolge (vgl. Text), in Spalte „Psi“ wurde „a“ für axiale q-Scans gewählt, in Spalte „Zeile“ wird bestimmt, dass die einzelnen q-Scans in der Zieltabelle durch 0 Zeilen voneinander getrennt werden sollen. Die übrigen Spalten erlauben es, den q-Scan um einen konstanten Betrag  $\Delta(\text{hkl})$  zu verschieben, bzw. den q-Scan nur zu generieren, wenn Theta oder  $d\Omega$  bestimmte Werte annehmen. Letztere Angaben ermöglichen es, eine Auswahl von q-Scans zu treffen.

In der nachfolgenden Spalte „Psi“ wurde mit „a“ festgelegt, dass der q-Scan axial erfolgen soll, d.h. zu jedem Schritt soll dasjenige  $\Psi$  berechnet werden, das den im q-Scan erfassten reziproken Gitterabschnitt in der Beugungsstellung des jeweiligen Schrittes in die Beugungsebene des Diffraktometers dreht. Die Position  $\Psi = 0$  ist durch die *bisecting position* des Diffraktometers für ein gewähltes hkl definiert. An verschiedenen Positionen auf dem abzutastenden Gitterabschnitt korrespondiert die *bisecting position* im Allgemeinen mit verschiedenen Neigungswinkeln zwischen dem reziproken Gitterabschnitt und der Beugungsebene.  $\Psi$  muss deshalb für jeden Schritt im q-Scan individuell berechnet werden.

Die Ermittlung der erforderlichen  $\Psi$ -Winkel erfolgte nach einem Verfahren, das aus fruchtbaren Diskussionen mit Dr. Dieter Schollmeyer an der Universität Mainz hervorging: Der Ursprung des reziproken Gitters deckt sich mit dem Ursprung des Koordinatensystems des Diffraktometers. Dieser Ursprung spannt zusammen mit zwei beliebigen verschiedenen Punkten auf dem abzutastenden reziproken Gitterabschnitt eine Ebene auf.  $\Psi$  entspricht dem

Winkel zwischen dem Normalenvektor  $\mathbf{c}$  dieser Ebene und der Achse  $\mathbf{z}$  des Diffraktometerkoordinatensystems (vgl. Abb. 4-4).

Der Normalenvektor muss hierzu im gleichen Koordinatensystem berechnet werden. Das erfolgt in GKLS so (vgl. Abb. 4-4): Zur Definition der Ebene werden der Startpunkt  $\mathbf{H}_{St}$  und der Endpunkt  $\mathbf{H}_E$  des beabsichtigten q-Scans herangezogen. Sie werden unter Verwendung der Orientierungsmatrix<sup>59</sup>  $M$  als Ursprungsvektoren  $\mathbf{c}_{St}$  und  $\mathbf{c}_E$  im Diffraktometersystem ausgedrückt:

$$c_i = \sum_j M_{ij} \cdot H_j \quad F\ 4-1$$

Der Normalenvektor  $\mathbf{c}_N$  auf die durch  $\mathbf{c}_{St}$  und  $\mathbf{c}_E$  definierte Ebene entspricht dann dem Kreuzprodukt aus  $\mathbf{c}_{St}$  und  $\mathbf{c}_E$  (in Abb. 4-4 *nicht* eingezeichnet!).  $\mathbf{c}_N$  muss nun noch mit Hilfe zweier entsprechender Drehmatrizen um diejenigen Werte für  $\varphi$  und  $\chi$  gedreht werden, die den Vektor  $\mathbf{H}$  des aktuellen Schritts in die *bisecting position* bringen. Der gedrehte Vektor  $\mathbf{c}_N$  steht hiernach als  $\mathbf{c}$  in der  $\mathbf{x}$ - $\mathbf{z}$ -Ebene und schließt mit  $\mathbf{z}$  den Winkel *Psi* ein, der nach gängigen Formeln der Vektorrechnung berechnet werden kann:

$$Psi = \arccos(c_z / |\mathbf{c}|) \quad F\ 4-2$$

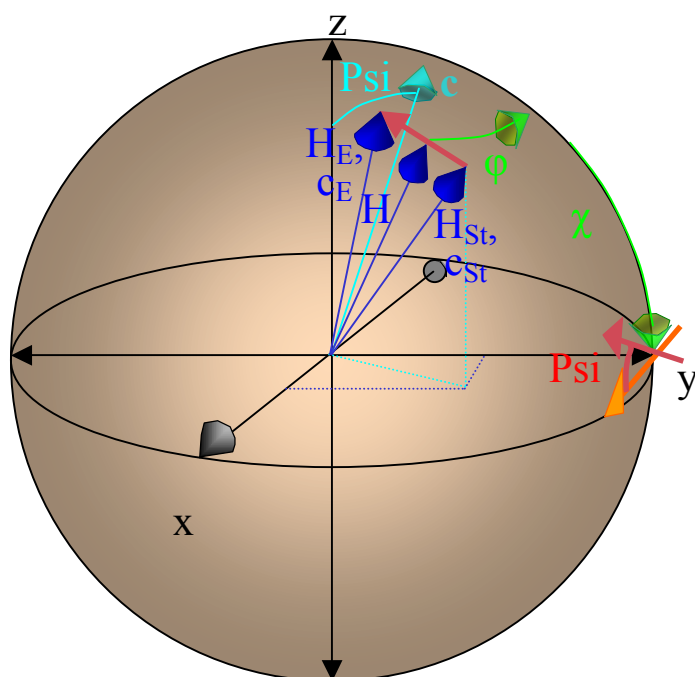


Abb. 4-4: Ermittlung der *Psi*-Winkel im axialen q-Scan. Zur Vereinfachung der Darstellung ist der Normalenvektor  $\mathbf{c}$  auf  $\mathbf{c}_E$  und  $\mathbf{c}_{St}$  nur in der Position eingezeichnet, in der er sich nach der Drehung um  $\varphi$  und  $\chi$  befindet. Erläuterungen siehe Text.

Eine wichtige Einschränkung ist hierbei zu berücksichtigen und muss in der Programmierung mit einer Fehlerbehandlung abgefangen werden: Liegt der abzutastende q-Scan auf einer Geraden, die durch den Ursprung geht, lässt sich durch  $\mathbf{c}_{St}$  und  $\mathbf{c}_E$  keine Ebene definieren, da sie kollinear sind. In diesem Fall liegt

<sup>59</sup> Die Orientierungsmatrix muss im q-Scan-Dialog auf der Seite „Orientierungsmatrix u.a.“ nach der Konvention im CAD4-Steuerprogramm angegeben werden. Bei anderen Vierkreisgoniometern kann das Achsensystem anders definiert sein.

der abzutastende reziproke Gitterabschnitt bei jedem Messpunkt und jedem  $\Psi$  automatisch in der Beugungsebene des Diffraktometers. Aus praktischen Gründen wird in solchen Fällen in GKLS automatisch  $\Psi = 0$  gesetzt.

Durch Bestätigung des q-Scan-Dialogs berechnet GKLS für jedes Quell-hkl-Tripel abhängig von den benutzerdefinierten hkl-Bedingungen einen axialen q-Scan in Form einer hkl $\Psi$ -Liste, die die Anzahl von Schritten und die Schrittweiten umfasst, die in der Spalte „HKL-Schritte“ des q-Scan-Dialogs angegeben wurden. Die Liste wird in die GKLS-Tabelle geschrieben, die dafür im q-Scan-Dialog angegeben wurde. Umfasst die Quell-hkl-Liste mehr als ein hkl-Tripel, werden entsprechend mehrere axiale q-Scans erzeugt, die in der Zieltabelle untereinander geschrieben werden. Die so erzeugte Zieltabelle kann anschließend beliebig bearbeitet und schließlich zur Verarbeitung durch das CAD4-Steuerprogramm in eine ASCII-Datei geschrieben werden.

Die Vorteile axialer q-Scans im Falle überlappender und verschieden breiter Reflexe wurden bereits eingehend diskutiert. An der in diesem Abschnitt gegebenen Beschreibung der Vorbereitung solcher Scans für das CAD4 lässt sich jedoch bereits ablesen, dass die praktische Durchführung dadurch unnötig verlangsamt wird, dass sowohl die Liste der Quell-hkl als auch die hkl $\Psi$ -Listen extern generiert werden müssen und darüber hinaus die einzelnen Messpunkte nur durch einen Behelf, den so genannten *Background*-Modus erfasst werden können, bei dem sich der völlig überflüssige *Pre-Scan* nicht abschalten lässt. Durch den *Pre-Scan* werden bei jedem Messpunkt ca. 7 Sekunden verschwendet. Es ist klar, dass eine Integration dieses Messtyps in das Steuerprogramm die Messzeit stark verkürzen würde. Dies würde insbesondere eine Problematik aus der Welt schaffen, die den Aufwand bei der Erstellung der q-Scans im Rahmen dieser Arbeit potenzierte, namentlich die der möglichen Goniometerkollisionen. Diesem, für jedes Diffraktometer spezifischen, Problem ist der folgende Abschnitt gewidmet.

### 4.3.3 Messprobleme am CAD4: Kollisionen und Winkelbegrenzungen

Anhand der Abb. 4-6 soll die Problematik möglicher Goniometerkollisionen und CAD4-spezifischer Winkelbegrenzungen diskutiert werden. Die wesentlichen Diffraktometerkomponenten sind durch Beschriftungen hervorgehoben. Die einzige nicht im Routinebetrieb am CAD4 vorhandene Komponente ist der  $N_2$ -Strömungsofen nach BÖHM (1995), der hier auf den Primärkollimator aufgeschoben wurde. Da aber auch im Routinebetrieb ein bis nahe an den Kristall geführtes Kollimatorrohr zugegen ist, kommt es auch dann bei  $\omega$ -Werten um  $180^\circ$  und hohen  $\kappa$ -Werten zu Kollisionen zwischen dem  $\varphi$ -Kreis bzw. dem Goniometerkopf und dem Kollimator. Daher hat der Hersteller verbotene Bereiche von Winkelkombina-

tionen in das Steuerprogramm des CAD4 integriert. Treten bei der Berechnung der endgültigen Goniometerpositionen solche verbotenen Winkelkombinationen auf, erfolgt je nach Programmeinstellung seitens des Steuerprogramms automatisch ein Abbruch oder es wird eine der sieben alternativen Winkelkombinationen für die Messung verwendet.



Abb. 4-5: Übersichtsaufnahme des CAD4-Einkristalldiffraktometers (Hintergrund) mit der Steuerkonsole (Vordergrund).

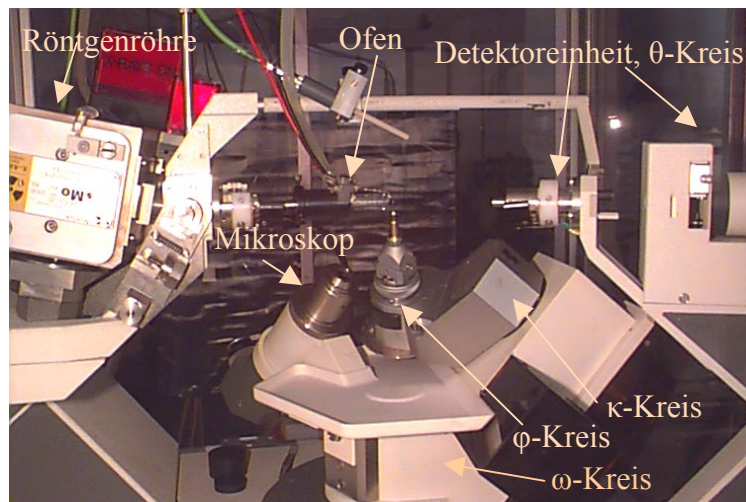


Abb. 4-6: Die vier Kreise des CAD4-Diffraktometers und der auf den Primärkollimator aufgesteckte Ofen.  $\theta$  ist etwas größer als  $0^\circ$ ,  $\omega$  nahe  $0^\circ$  und  $\kappa$  etwas größer als  $0^\circ$ . Die Probe sitzt auf dem Goniometerkopf, der seinerseits auf dem  $\phi$ -Kreis sitzt. Bei  $\omega$  nahe  $180^\circ$  und hohen  $\kappa$ -Werten besteht Kollisionsgefahr zwischen  $\phi$ -Kreis und Ofen bzw. Kollimator.

Im Falle der hier durchgeführten axialen q-Scans treten vier Probleme auf:

1. Der auf den Kollimator aufgesteckte Ofen erweitert den Bereich verbotener Winkelkombinationen. Leider können diese im Steuerprogramm nicht angepasst werden. Es kommt also zu Kollisionen, wenn bestimmte Winkelkombinationen eingestellt werden, die im nun größeren, außerhalb des dem Programm bekannten verbotenen Bereichs liegen.
2. Wenn sich während eines q-Scans die Winkelkombinationen für die einzelnen Messpositionen so ändern, dass ein Teil des Scans im erlaubten Bereich durchgeführt wird, ein anderer Teil dagegen im verbotenen, dann wird entweder der q-Scan mittendrin abgebrochen oder aber in einer der alternativen Positionen mit Goniometerwinkeln weitergeführt, die sich zwischen beiden Teilen sprunghaft ändern. Dies ist dadurch problematisch, dass die Orientierungsmatrix des Kristalls nur mit einer begrenzten Genauigkeit bestimmt werden kann. Die Reflexe befinden sich daher nicht immer exakt an der berechneten Position. Ein dramatischer Wechsel der Goniometerwinkel führt dann ggf. dazu, dass die Abtastung des Reflexprofils nach dem Wechsel nicht korrekt fortgeführt wird.

3. Beim Wechsel von einem gerade abgeschlossenen q-Scan zum nächsten können verbotene Winkelkombinationen in dem vom Ofen erweiterten Bereich überstrichen werden. Da die Steuersoftware dies nicht berücksichtigt, können während des Wechsels Kollisionen auftreten.
4. Beim CAD4 wird der  $\chi$ -Kreis des üblichen Euler-Diffraktometers durch kombinierte Bewegungen der Kreise  $\omega$ ,  $\varphi$  und  $\kappa$  ersetzt. Da zwischen der  $\omega$ - und der  $\kappa$ -Achse ein Winkel  $\alpha \approx 50^\circ$  besteht, können maximal  $\chi$ -Winkel von ca.  $100^\circ$  eingestellt werden.

Bei der Erstellung der  $hklPsi$ -Listen für die axialen q-Scans müssen diese Probleme bedacht werden. Da sich die Behandlung dieser Probleme durchaus komplex gestaltet, werden sie z.T. in gesonderten Unterabschnitten diskutiert. Im Einzelnen sind dazu nötig: Die Kenntnis der aktuellen Orientierungsmatrix, die dem Steuerprogramm bei der Messung entnommen wird und daher hier nicht weiter diskutiert werden muss; die Möglichkeit zur Berechnung der Goniometerwinkel in der Messposition  $hklPsi$ ; die Kenntnis der Bereiche von Winkelkombinationen, die zu Kollisionen führen und daher verboten sind; die Berücksichtigung der verbotenen Winkelkombinationen und zu großer  $\chi$ -Winkel bei der Erstellung von q-Scans.

#### 4.3.3.1 Grundlagen: Berechnung von Goniometerpositionen, Korrektur der Herstellerangaben

Die Behandlung des Auftretens verbotener Winkelkombinationen setzt voraus, dass die bei den q-Scans angefahrenen Goniometerwinkel während der Erstellung der  $hklPsi$ -Listen zuverlässig vorausgesagt werden können. Zu jeder Messposition müssen neben  $Psi$  auch die Goniometerwinkel  $\theta$ ,  $\varphi$ ,  $\omega$  und  $\kappa$  berechnet werden. Diese können dann darauf geprüft werden, ob sie in einem verbotenen Bereich liegen.

Um einen reziproken Gitterpunkt in Beugungsstellung zu bringen, müssen üblicherweise alle vier Goniometerkreise bewegt werden. Mit  $\varphi$ ,  $\omega$  und  $\kappa$  wird der Kristall mitsamt seinem reziproken Gitter so gedreht, dass der reziproke Gitterpunkt auf dem Äquator der Ewaldkugelschale zu liegen kommt. Der Primärstrahl wird in dieser Stellung unter dem Winkel  $2\theta$  in der Beugungsebene des Diffraktometers abgelenkt. Der Detektor wird mit dem  $\theta$ -Kreis in der gleichen Ebene zum Winkel  $2\theta$  gefahren, um die abgelenkte Intensität zu detektieren. Während bei Standardmessungen zusätzlich berücksichtigt werden muss, dass  $\omega$  und eventuell auch  $\theta$  während des Scans über einen gewissen Bereich variieren, genügt es bei q-Scans, die Goniometerwinkel in den stationären Schrittpositionen zu berechnen.

Für die Berechnung der Winkel wurden die im CAD4-Handbuch angegebenen Formeln herangezogen. Da die Formeln z.T. ergänzt werden mussten, um für alle reziproken Gitterpunkte zu korrekten Ergebnissen zu führen, soll ihre Berechnung hier kurz vorgestellt werden. Während die Position des  $\theta$ -Kreises von vorneherein durch die Bragg'sche Gleichung



festgelegt ist, hängen die übrigen Winkel vom verwendeten Goniometer und dem Winkel  $Psi$  ab. Ihre Berechnung erfolgt beim CAD4 stets in mehreren Schritten, die hier als Grundlage für das Verständnis der späteren Ausführungen diskutiert werden sollen (vgl. Tab. 4-1).

Zunächst wird ein Gitterpunkt  $hkl$  gemäß F 4-1 im Diffraktometersystem als Vektor  $\mathbf{c}$  berechnet. Im zweiten Schritt werden die Winkel  $\varphi_b$  und  $\chi_b$  der *bisecting* Position berechnet, in der bei einem Diffraktometer mit *Euler-Geometrie* nur die Kreise  $\varphi$  und  $\chi$  verwendet werden, um den reziproken Gitterpunkt in Richtung  $\mathbf{y}$  in die Beugungsebene zu bringen. Der Winkel  $\omega_b$  wird in dieser Standardeinstellung =  $\theta_{hkl}$  gestellt, der Winkel  $Psi$  ist hier definitionsgemäß = 0. Im dritten Schritt werden die drei *Eulerwinkel*  $\varphi_E$ ,  $\chi_E$  und  $\omega_E$  berechnet, bei denen ein vorgegebenes  $Psi$  explizit berücksichtigt wird. Alle drei weichen für  $Psi \neq 0$  von den *bisecting* Winkeln ab, bzw. sind für  $Psi = 0$  mit ihnen identisch. Im vierten und letzten Schritt werden aus den Eulerwinkeln die *Kappawinkel*  $\varphi_K$ ,  $\kappa$  und  $\omega_K$  des CAD4-Goniometers berechnet. Hier geht neben  $\varphi_E$ ,  $\chi_E$  und  $\omega_E$  auch der in Abb. 4-6 zu sehende Knickwinkel  $\alpha$  im Kappa-Arm ein. Die Besonderheiten dieser Geometrie bestehen darin, dass das Goniometer klein und schnell ist, viel Platz für Zusatzeinrichtungen vorhanden ist und kaum Abschattierungen auftreten, dafür aber nur  $\chi_E$ -Winkel bis ca.  $100^\circ$  möglich sind.

Zunächst wurde kontrolliert, ob die mit Hilfe der im Handbuch angegebenen Formeln berechneten Winkel korrekt sind. In einem Excel-Tabellenblatt wurden  $\mathbf{c}$ -Vektoren aus allen acht Oktanten des Diffraktometersystems verwendet, um die Berechnungen aus dem Handbuch nachzustellen. Dabei wurde angenommen, dass die Berechnungen innerhalb des Steuerprogramms grundsätzlich korrekt sind, so dass die manuell durchgeführten Berechnungen mit dessen Angaben überprüft werden konnten. Überraschenderweise lieferten bereits die Formeln für die Berechnung der *bisecting* Position im Falle von  $\varphi_b$  in vier der acht Oktanten andere Ergebnisse als die entsprechenden Routinen im CAD4-Steuerprogramm, während die  $\chi_b$ -Ergebnisse alle übereinstimmten. Das gilt sowohl für die angegebene sin-Formel als auch für die cos-Formel.

Da die Berechnungsschritte zwei bis vier jeweils auf den Zwischenergebnissen des vorherigen Schrittes aufbauen, waren die nachfolgenden Zwischenergebnisse für Vektoren in bestimmten Oktanten falsch. Die notwendige Veränderung der Formel, um für alle Oktanten übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen, ist Tab. 4-1 zu entnehmen. Die Ergänzungen führen zu einer Unterscheidung der sonst symmetrischen Werte für positive bzw. negative Argumente der cos-Funktion. Die übrigen notwendigen Änderungen an weiteren Formeln sind in Tab. 4-1 ebenfalls unter den aus dem CAD4-Handbuch entnommenen Formeln aufgeführt. Sie wurden auf empirischem Wege ermittelt. Auf die Unterscheidung von sin- und cos-basierten Berechnungen wurde hier verzichtet, da die korrigierten Varianten in allen acht Ok-

tantan gültig sind. Außerdem wurde nicht der für das vorliegende Problem überflüssige Versuch unternommen, die Berechnung der im Handbuch angegebenen alternativen Positionen ebenfalls zu überprüfen.

Mit Hilfe der z.T. korrigierten Formeln in Tab. 4-1 können nun für jede *hklPsi*-Position, die während der q-Scans angefahren wird, die zugehörigen Goniometerwinkel schon während der Generierung der *hklPsi*-Liste berechnet und darauf geprüft werden, ob verbotene Winkelkombinationen vorliegen.

Tab. 4-1: Berechnungsschritte zur Ermittlung der Goniometerpositionen nach dem CAD4-Handbuch und ggf. erforderliche Anpassungen.

Schritt	Quelle <sup>60</sup>	Formel <sup>61</sup>	
1. <i>kartes.</i>	CAD4	$c_i = \sum_j M_{ij} \cdot H_j$ mit: <b>M</b> = Orientierungsmatrix, <b>H</b> = (h,k,l)	F 4-1
2. <i>bisecting</i>	CAD4	$\chi_b = \arcsin(c_3/ c )$	F 4-3
	<b>CAD4</b>	$\varphi_b = \arccos\left(c_2/\sqrt{c_1^2 + c_2^2}\right)$	F 4-4
	<b>Hier</b>	$\varphi_b = -1 \cdot \mathbf{sign}(c_1) \cdot \arccos\left(c_2/\sqrt{c_1^2 + c_2^2}\right)$	F 4-5
3. <i>Euler</i>	<b>CAD4</b>	$\chi_b = \arcsin\left(\mathbf{sign}(\mathbf{sign}(\cos(\chi_b)) \cdot \sin(\chi_b)) \cdot \sqrt{\sin^2(Psi) + \cos^2(Psi) \cdot \sin^2(\chi_b)}\right)$	F 4-6
	<b>Hier</b>	$\chi_b = \mathbf{sign}(\sin(\chi_b)) \cdot [(1 - \mathbf{sign}(\cos(Psi)))/2 \cdot 180 + \mathbf{sign}(\sin(\chi_b)) \cdot \mathbf{sign}(\cos(Psi)) \cdot \arcsin\left(\mathbf{sign}(\mathbf{sign}(\cos(\chi_b)) \cdot \sin(\chi_b)) \cdot \sqrt{\sin^2(Psi) + \cos^2(Psi) \cdot \sin^2(\chi_b)}\right)]$	F 4-7
	<b>CAD4</b>	$\varphi_E = \varphi_b + \arcsin(-\mathbf{sign}(\cos(\chi_b)) \cdot \sin(Psi)/\sin(\chi_E))$	F 4-8
	<b>Hier</b>	$\varphi_E = \varphi_b + \mathbf{sign}(\cos(Psi)) \cdot \arcsin(-\mathbf{sign}(\cos(\chi_b)) \cdot \sin(Psi)/\sin(\chi_E)) + (1 - \mathbf{sign}(\cos(Psi)))/2 \cdot 180$	F 4-9
	CAD4	$\omega_E = \theta + \arcsin(\mathbf{sign}(\cos(\chi_b)) \cdot \sin(Psi) \cdot \cos(\chi_b)/\sin(\chi_E))$	F 4-10
4. <i>Kappa</i>	CAD4	$\kappa = 2 \cdot \arcsin(\sin(1/2 \cdot \chi_E)/\sin(\alpha))$ mit <sup>62</sup> $\alpha = 49.9915421$	F 4-11
	CAD4	$\delta = \arcsin(\cot(\alpha) \cdot \tan(1/2 \cdot \chi_E))$	F 4-12
	CAD4	$\varphi_K = \varphi_E - \delta$	F 4-13
	CAD4	$\varphi_K = \varphi_E - \delta$	F 4-14

<sup>60</sup> **Fett und kursiv** gedruckt: Formeln aus dem CAD4-Handbuch, die korrigiert werden mussten, um in allen acht Oktanten korrekte Winkel zu liefern.

<sup>61</sup> Änderungen gegenüber dem Handbuch **fett** hervorgehoben.

<sup>62</sup> Gerätespezifische Konstante, Wert gemäß Herstellerangabe.

#### 4.3.3.2 Zur Behandlung zu großer $\chi$ -Winkel und des durch den Ofen erweiterten Bereichs von verbotenen Winkelkombinationen

Die zweite wichtige Voraussetzung, um auf verbotene Winkelkombinationen reagieren zu können, ist die Bestimmung dieser Kombinationen selbst. Für das CAD4-Goniometer, das um den in Abb. 4-6 gezeigten Ofen erweitert wurde, lassen sich folgende Kollisionsmöglichkeiten erkennen:

Erstens stößt der Kappa-Arm bei der Kombination von  $\omega$ -Winkeln nahe  $180^\circ$  mit  $\kappa$ -Winkeln nahe  $180^\circ$  gegen das Primärkollimatorrohr bzw. den darauf aufsitzenden Ofen. Ist kein Ofen zugegen, wird diese Kollision durch Steuerprogramm-interne verbotene Bereiche von Winkelkombinationen verhindert. Für q-Scans muss aufgrund der Unsicherheit in der Bestimmung der Orientierungsmatrix jedoch auch ohne Ofen verhindert werden, dass das Steuerprogramm eine der alternativen Winkelkombinationen wählt (s.o.). Die zu berücksichtigenden verbotenen Bereiche von Winkelkombinationen bestehen also aus Winkelquartetten  $(\omega_{\kappa 1}, \omega_{\kappa 2}, \kappa_1, \kappa_2)$ , wobei die Winkelangaben Grenzen eines verbotenen Bereiches darstellen:  $\omega_{\kappa 1} \leq \omega < \omega_{\kappa 2}$  und  $\kappa_1 \leq \kappa < \kappa_2$ .

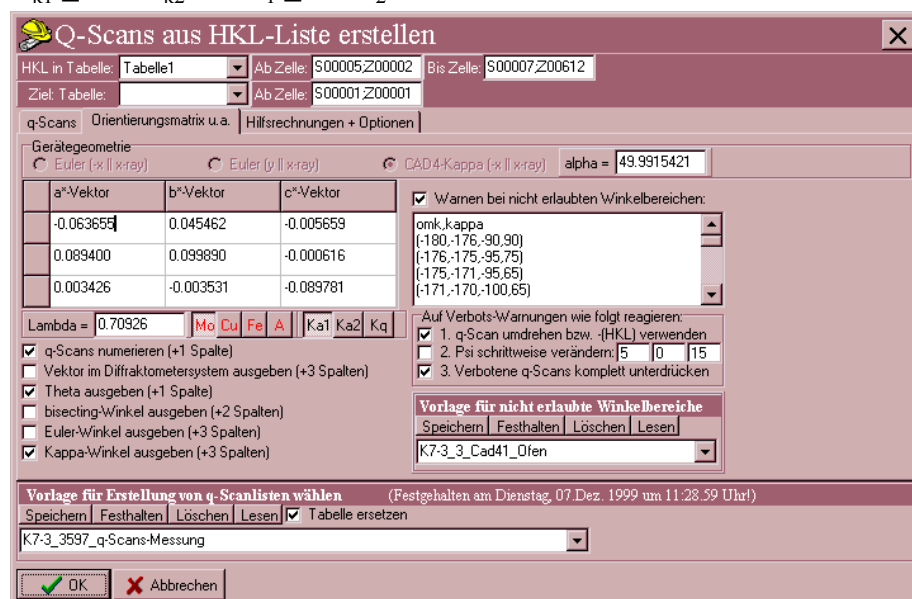


Abb. 4-7: Die Seite „Orientierungsmatrix u.a.“ im q-Scan-Dialog stellt ein Listenfeld zur Verfügung, in dem verbotene Bereiche von Winkelkombinationen als Winkelquartette (vgl. Text) angegeben werden können. Unterhalb des Listenfeldes finden sich Optionen, die festlegen, wie das Programm auf die Detektion von verbotenen Winkelkombinationen während der Generierung der q-Scans reagieren soll.

Zweitens stößt der Kappa-Arm bei hohen  $\kappa$ -Winkeln und etwa gleich großen Werten für  $2\theta$  und  $\omega$  gegen den Detektor. Auch diese Kollision wird automatisch vom Steuerprogramm verhindert. Da im Falle von q-Scans wie oben verhindert werden muss, dass vom Steuerprogramm

alternative Positionen angefahren werden, muss diese Kollisionsmöglichkeit bei der Generierung der  $hkl\Psi$ -Listen für q-Scans ebenfalls berücksichtigt werden. Die zu berücksichtigenden Bereiche von Winkelkombinationen bestehen hier aus Winkelquartetten  $((2\theta - \omega_{\kappa})_1, (2\theta - \omega_{\kappa})_2, \kappa_1, \kappa_2)$ , die die Grenzen folgender Bereiche definieren:  $(2\theta - \omega_{\kappa})_1 \leq (2\theta - \omega_{\kappa}) < (2\theta - \omega_{\kappa})_2$  und  $\kappa_1 \leq \kappa < \kappa_2$ .

Die einfachste, wenn auch etwas zeitraubende Möglichkeit, die genannten Bereiche verbotener Winkelkombinationen zu ermitteln, besteht darin, mit der während der Messung vorliegenden Konfiguration die kritischen Winkel per Hand- oder Programmsteuerung vorsichtig anzufahren und die entsprechenden Grenzwerte mit hinreichendem Sicherheitsspielraum zu notieren. Es ist dabei dringend zu empfehlen, die registrierten Winkelkombinationen nicht ohne erneute Überprüfung bei Messungen an anderen Kristallen zu verwenden, da sich die Bereiche durch Unterschiede in der Ofenmontage, der z-Höhe des Goniometerkopfes und der Exzentrizität des verwendeten Kristallhalters (Glasfaden o. ä.) durchaus signifikant unterscheiden können.

Für die hier mit q-Scans durchgeführte Datensammlung wurden dementsprechend die aktuell notwendigen verbotenen Bereiche ermittelt und im q-Scan-Dialog von GKLS dem Programm zur Verfügung gestellt. Die Seite „Orientierungsmatrix u.a.“ im q-Scan-Dialog wurde zur Aufnahme der benutzerdefinierten Werte um ein entsprechendes Listenfeld erweitert (Abb. 4-7). Im Listenfeld werden verbotene Bereiche blockweise eingegeben: Ein Block beginnt mit einer Zeile, in der die beiden Winkel angegeben werden, für die in den nachfolgenden Zeilen Bereiche verbotener Kombinationen als Winkelquartette aufgeführt sind. Die möglichen Bezeichner für die Winkel wurden dem CAD4-Handbuch entnommen. Die beiden beteiligten Winkel können auch als Formeln definiert werden, die die Bezeichner als Variablen enthalten. Hiermit kann der zweite, oben genannte Kollisionstyp bequem eingegeben werden, die entsprechende Winkelpaaranweisung lautet „2\*theta-omk,kappa“. Ein Block gilt als abgeschlossen, wenn kein weiterer Quartetteintrag mehr folgt oder wenn ein neuer Block mit einer Zeile beginnt, die statt eines Winkelquartetts ein neues Winkelpaar enthält.

Unterhalb des Listenfeldes finden sich drei Optionen, mit denen benutzerseitig hierarchisch festgelegt wird, wie das Programm während der Generierung der q-Scan-Listen auf die Detektion zu großer  $\chi$ -Winkel bzw. einer verbotenen Winkelkombination reagieren soll. Ist Option 1 angekreuzt, dreht das Programm in einem ersten Versuch die Richtung des q-Scans um. Führt das nicht zur Abhilfe, wird untersucht, ob der q-Scan bei negativen Indizes (dem „Friedel-Partner“) erlaubt ist. Hilft auch das nicht, wird auch der q-Scan beim „Friedel-Partner“ umgedreht und getestet. Ist Option 2 angekreuzt und führt Option 1 nicht zur Abwendung des Verbots, ändert das Programm in benutzerdefinierten Schritten die berechneten *Psi*-Winkel, bis das Verbot hinfällig ist. Da dies dazu führt, dass der q-Scan nicht axial durchgeführt wird, wurde diese Option für die hier durchgeführte Datensammlung nicht verwendet.

Führen die vorgenannten Optionen nicht zur Aufhebung des Verbots und ist Option 3 angekreuzt, wird der gesamte q-Scan, in dem der verbotene Schritt auftrat, unterdrückt. Ist diese Option nicht ausgewählt, erscheint der q-Scan in der Zieltabelle mit der generierten

Gesamtliste, wird aber in einer zusätzlichen Spalte entsprechend kommentiert. Der Kommentar gibt Aufschluss darüber, um welche Art von Verbot es sich handelt. Die Kommentarspalte wird darüber hinaus dafür verwendet, vor einer weiteren Kollisionsgefahr zu warnen, der durch die hier genannten Maßnahmen nicht beizukommen ist. Sie soll im folgenden, letzten Detailabschnitt behandelt werden.

#### 4.3.3.3 *Zur Behandlung des Überstreichens kollisionsträchtiger Winkelkombinationen beim Wechsel zwischen zwei q-Scans*

Beim Wechsel der Goniometerpositionen nach Abschluss eines q-Scans hin zum Startpunkt eines weiteren q-Scans können Winkelkombinationen auftreten, die gemäß dem vorherigen Abschnitt als verboten bestimmt wurden. Das ist zum Beispiel der Fall, wenn der vorherige q-Scan mit einem hohen  $\kappa_1$  beendet wurde, der bei dem betreffenden  $\omega_1$  erlaubt war und das Goniometer nun zu einer Position wechseln soll, in der ein hohes  $\kappa_2$  erforderlich ist, das bei  $\omega_2$  ebenfalls erlaubt ist. Liegen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  diesseits und jenseits eines  $\omega$ -Bereiches, in dem nur kleinere  $\kappa$ -Winkel erlaubt sind, kommt es beim Wechsel von der Position 1 zur Position 2 zur Kollision. Das gleiche gilt, wenn  $\kappa_1$  zwar hinreichend klein ist, aber ein hohes  $\kappa_2$  bereits eingestellt wird, während  $\omega$  von  $\omega_1$  nach  $\omega_2$  verfahren wird.

Das Programm prüft daher während der Erstellung der q-Scan-Listen auch, ob während des Wechsels nach Abschluss eines q-Scans zum Beginn eines weiteren q-Scans „über Kreuz“ verbotene Winkelkombinationen vorliegen, d.h. ob eine der Kombinationen  $(\kappa_1, \omega_2)$  und  $(\kappa_2, \omega_1)$  verboten ist. Ist das der Fall, wird in der Kommentarspalte ein entsprechender Hinweis gegeben. Es wurde in diesem Falle darauf verzichtet, einen der beiden q-Scans zu unterdrücken, um nicht noch weitere Daten zu verlieren. Stattdessen wird es dem Benutzer überlassen, in geeigneter Weise darauf zu reagieren. Für die hier durchgeführte Datensammlung wurden zwei verschiedene Reaktionen auf derartige Meldungen zur Anwendung gebracht:

Treten die Warnungen vereinzelt auf – z.B. nur einmal in hundert q-Scans –, so wird die *hklPsi*-Liste an dieser Stelle unterbrochen. Der vorherige und anschließende Teil wird in separaten Dateien gespeichert. Bei der Messung wird zunächst die erste Datei abgearbeitet, dann wird das Goniometer auf sicherem Wege in die Startposition für den folgenden q-Scan gebracht und erst dann wird die zweite Datei abgearbeitet.

Wenn die Warnungen häufiger auftreten, wird eine andere Strategie verfolgt: Die Gefahr der Positionswechselkollisionen ist besonders groß, wenn die Beträge der Änderungen in  $\omega$  bzw.  $\kappa$  zwischen zwei aufeinanderfolgenden q-Scans beträchtlich sind. Daraus leitet sich unmittelbar eine mögliche Behandlungsstrategie ab. Es muss erreicht werden, dass die Positi-

onswechsel zwischen aufeinanderfolgenden q-Scans nur kleine Änderungen in  $\omega$  und  $\kappa$  aufweisen. Das wurde wie folgt umgesetzt:

Wird eine Häufung der Warnungen vor Positionswechselkollisionen festgestellt, wird zunächst eine neue q-Scan-Berechnung durchgeführt, bei der nur jeweils die Messposition im Schwerpunkt des q-Scans ausgegeben wird<sup>63</sup>. Diese Liste enthält die gleichen hkl-Tripel wie die Liste der hkl-Tripel in der Quelltable und darüber hinaus die Winkelwerte für die Goniometerkreise. Die Liste wird in eine Excel-Tabelle kopiert und dort nach empirisch ermittelten Sortierkriterien neu sortiert. Typische Sortierkriterien S sind z.B. wie folgt<sup>64</sup>:

$$S_2 = \frac{\omega}{\kappa + 0.001 \cdot \omega} + 5000 \cdot \frac{1 - \kappa}{|\kappa|} - 10000 \cdot \frac{1 - \omega}{|\omega|} \quad F\ 4-15$$

$$S_3 = \frac{\omega^2}{\kappa - \omega} - 8000 \cdot \left( \frac{1 - \kappa}{|\kappa|} - \frac{\omega}{|\omega|} \right) + 10000 \cdot \frac{1 - \kappa}{|\kappa|} + 20000 \cdot \frac{1 - \omega}{|\omega|} \quad F\ 4-16$$

Sortiert man die Zeilen nach S, werden die hkl-Tripel in aufeinanderfolgende Gruppen sortiert. Innerhalb der Gruppen liegen zwischen aufeinanderfolgenden hkl-Tripeln nur geringe Änderungen bezüglich  $\omega$  und  $\kappa$  vor, je nach Sortierkriterium sind die Sprünge in  $\omega$  oder  $\kappa$  größer. Welches Sortierkriterium verwendet wird, ist primär danach zu entscheiden, welche Sprünge zwischen den Gruppen auftreten. Größere Sprünge können mit F 4-15 bzw. F 4-16 zwischen den Gruppen nicht in jedem Fall vermieden werden. In der Praxis wurde vor allem F 4-16 verwendet.

Die so neu sortierte hkl-Liste wird nun zurück in die Tabelle mit der Quell-hkl-Liste in GKLS kopiert und als Ausgangspunkt für eine erneute q-Scan-Listengenerierung verwendet. Mit der neu sortierten Liste treten in der Regel nur noch sehr wenige Warnungen vor Positionswechselkollisionen auf. Auf diese kann nun wieder mit dem ersten, oben beschriebenen Verfahren reagiert werden.

In einem kurzen Zwischenfazit sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die hier beschriebenen Schwierigkeiten und Problemlösungsstrategien im Zusammenhang mit Kollisionen und Winkelbegrenzungen gerätespezifisch sind. Sie hatten einen erheblichen Mehraufwand bei der Vorbereitung der axialen q-Scans zur Folge. Das betrifft in erster Linie die Entdeckung der Schwierigkeiten und die Entwicklung der Problemlösungen. Es liegt jedoch auf der Hand, dass auch mit den hier vorgestellten, fertigen Rezepten ein erheblicher Aufwand bei der Durchführung axialer q-Scans entsteht, solange diese Rezepte nicht in das Steuerprogramm des jeweiligen Gerätes integriert sind und vom Benutzer unbemerkt bei der Erstellung der q-Scans angewendet werden. Sollen axiale q-Scans also zu einem Standardverfahren für

<sup>63</sup> Angabe „a“ in der Spalte „Art“ auf der Seite „q-Scans“ im q-Scan-Dialog.

<sup>64</sup> vgl. Datei Gewichtet\_Sortieren.xls auf beiliegender CD.

die Datensammlung bei probenbedingt überlappenden Reflexen werden, so ist zusätzlich zu den in den folgenden Abschnitten vorgestellten Standardisierungsnachweisen zu gewährleisten, dass derartige Scans ähnlich einfach durchgeführt und ausgewertet werden können wie die üblichen  $\omega$ - $x\theta$ -Scans.

#### 4.3.4 Listen für die Datensammlung mit axialen q-Scans

Das neuartige Verfahren axialer q-Scans wurde an Kristall K7 zur Datensammlung eingesetzt. Da das Verfahren im gegenwärtigen Stadium nach oben Gesagtem relativ zeitaufwendig ist und nur die a- und Satellitenreflexe von Überlappung betroffen sind, wurden nur diese Reflexe einer Datensammlung mit axialen q-Scans unterzogen. Die c- und Quarzreflexe wurden dagegen mit Standard- $\omega$ -Scans abgetastet. Daraus resultiert die Notwendigkeit, die beiden Teildatensätze aufeinander zu skalieren. Da es ohnehin notwendig ist, die aus axialen q-Scans gewonnenen Daten zum Zwecke der Standardisierung des Verfahrens mit Daten zu vergleichen, die auf herkömmlichem Wege gewonnen wurden, ist dies jedoch nicht weiter problematisch. Die entsprechende Skalierung und damit einhergehende Standardisierung wird in Abschnitt 4.5 behandelt.

Bei axialen q-Scans werden die reziproken Gitterpunkte in Einheiten des reziproken Gitters abgetastet. Die praktische Durchführung dieser Aufgabe erfolgt gemäß dem in diesem Abschnitt angegebenen Verfahren durch Angabe von  $hklPsi$ -Listen, die dem Steuerprogramm des CAD4-Diffraktometers zur Verfügung gestellt werden. Die Messung erfolgt schrittweise stationär an den vorgegebenen Punkten des reziproken Raumes. Die Goniometerpositionen werden vom Steuerprogramm aus den  $hklPsi$ -Werten und der Orientierungsmatrix des Kristalls unter Verwendung der in Tab. 4-1 angegebenen Formeln berechnet.

Die bei der Messung an Kristall K7 verwendeten Schritte waren nicht äquidistant bezüglich reziproker Einheiten. Dies resultiert aus den in Abschnitt 3.3 angegebenen, unterschiedlichen Charakteristika für die beugungswinkelabhängigen Reflexbreiten von Satelliten und a-Reflexen. Bei niedrigen Beugungswinkeln besitzen die a-Reflexe nur einen Bruchteil der Breite der Satelliten, bei hohen Beugungswinkeln werden sie vergleichbar groß. Da die Auswertung aller axialen q-Scans weitgehend automatisiert werden sollte, war es notwendig, für alle axialen q-Scans unabhängig vom Beugungswinkel das gleiche Abtastungsschema zu verwenden.

Sämtliche  $hklPsi$ -Listen der axialen q-Scans wurden bezüglich des Schwerpunktes des jeweiligen Scans definiert. Umfasst der Gesamtscan eine Länge von  $|\Delta\mathbf{h}|$ , beginnt der Scan bezüglich des Schwerpunktes  $\mathbf{h}$  bei  $\mathbf{h}-\frac{1}{2}|\Delta\mathbf{h}|$  und endet bei  $\mathbf{h}+\frac{1}{2}|\Delta\mathbf{h}|$ . Zu berücksichtigen ist ferner, dass die Satellitenpaare der modulierten Phase in drei hexagonal symmetrischen Ori-

entierungen auftreten. Im Schwerpunkt eines Scans befindet sich daher jeweils ein a-Reflex, die Satelliten befinden sich bei  $\mathbf{q}_1 = \pm q \cdot \mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{q}_2 = \pm q \cdot \mathbf{b}^*$  bzw.  $\mathbf{q}_3 = \pm q \cdot (\mathbf{a}^* - \mathbf{b}^*)$ ,  $q$  beträgt im vorliegenden Fall ca. 0.15.

Aus diesen Rahmenbedingungen wurde das in Tab. 4-2 aufgeführte einheitliche Abtastungsschema entwickelt. Angegeben sind zum jeweiligen  $q$ -Vektor die zugehörigen HKL-Bedingungen, um zu einem gegebenen a-Reflex automatisch den richtigen  $q$ -Scan zu generieren, der in der Spalte „Abfolge der Schritte“ angegeben ist. Jeder Scan umfasst dabei 34 Schritte bzw. 35 Messpunkte.

Tab. 4-2: Schrittabfolgen für die drei unterschiedlich orientierten Satellitenpaaranordnungen. Zu „Abfolge der Schritte“: In Klammern stehen die Schritte ( $\Delta h \Delta k \Delta l$ ), vor den Klammern die Anzahl des jeweiligen Schrittes.

	HKL-Bedingungen			Abfolge der Schritte
	H	K	L	
$\mathbf{q}_1$	$2n+1$	$2n$	$2n+1$	$10(0.05 \ 0 \ 0); 4(0.02 \ 0 \ 0); 1(0.01 \ 0 \ 0); 4(0.005 \ 0 \ 0); 1(0.01 \ 0 \ 0); 4(0.02 \ 0 \ 0); 10(0.05 \ 0 \ 0)$
$\mathbf{q}_2$	$2n$	$2n+1$	$2n+1$	$10(0 \ 0.05 \ 0); 4(0 \ 0.02 \ 0); 1(0 \ 0.01 \ 0); 4(0 \ 0.005 \ 0); 1(0 \ 0.01 \ 0); 4(0 \ 0.02 \ 0); 10(0 \ 0.05 \ 0)$
$\mathbf{q}_3$	$2n+1$	$2n+1$	$2n+1$	$10(-0.05 \ 0.05 \ 0); 4(-0.02 \ 0.02 \ 0); 1(-0.01 \ 0.01 \ 0); 4(-0.005 \ 0.005 \ 0);$ $1(-0.01 \ 0.01 \ 0); 4(-0.02 \ 0.02 \ 0); 10(-0.05 \ 0.05 \ 0)$

Die drei Schrittabfolgen unterscheiden sich ausschließlich in ihrer Richtung, nicht aber in ihren Beträgen. Eine Drehung des reziproken Gitters um  $n \cdot 60^\circ$  überführt ja bekanntlich das reziproke Gitter in sich selbst und folglich auch die  $q$ -Scanorientierungen ineinander. Jeder  $q$ -Scan umfasst 1.2 reziproke Einheiten in einer zu  $l$  senkrechten Ebene, wobei der Schwerpunkt jeweils im a-Reflex liegt, der sich auch im Zentrum des Triplets befindet.

Die Schrittabfolgen wurden so gewählt, dass in den Bereichen der Satellitenreflexe ein eher grobes Abtastungsraster vorliegt, was ihrer großen Breite über den gesamten beobachteten Beugungswinkelbereich Rechnung trägt. In der Umgebung der Position des a-Reflexes, die sich im Zentrum des jeweiligen Scans befindet, verdichten sich die Schritte dagegen drastisch. Dies trägt der Beobachtung Rechnung, dass die a-Reflexbreiten bei niedrigen Beugungswinkeln sehr schmal sind, bei hohen dagegen sich allmählich denen der Satelliten nähern.

In den HKL-Bedingungen ist außerdem berücksichtigt, dass die Satellitenreflexe nur in den bezüglich  $L$  ungeraden Schichten beobachtet werden. Mit diesen Bedingungen wurden die  $hkl\Psi$ -Listen in einer  $1/4$ -Schale bis  $35^\circ \theta$  generiert. Bezogen auf die anzunehmende hexagonale Symmetrie (Lauegruppe  $6/m \ m \ m$ ) ist damit eine hohe Redundanz der Messung gegeben. Dies geschah mit Rücksicht auf zwei Aspekte: Zum einen wurde schon früher darauf



hingewiesen, dass ein Teil der axialen q-Scans durch Verbote von bestimmten Winkelkombinationen bzw. durch das in Abschnitt 3.4.3 behandelte prinzipielle Problem der relativen Orientierung zwischen Ewaldkugelschale und abgetasteter Gitterachse nicht möglich war. Die Redundanz ermöglicht zu einem gewissen Grad die Auffüllung der Lücken in der asymmetrischen Einheit des reziproken Gitters. Zum anderen war zum Zeitpunkt der Messung unklar, ob möglicherweise eine Symmetrierniedrigung in der modulierten Phase vorliegt. Mit der Messung einer  $\frac{1}{4}$ -Schale ist es möglich, bis hin zum Monoklinen symmetrierniedrigte Modelle zu testen.

Zu Kontrollzwecken wurden außerdem axiale q-Scans in den bezüglich L geraden Schichten einer  $\frac{1}{12}$ -Schale bis  $35^\circ 2\theta$  durchgeführt. Die Schrittabfolgen waren mit denen in Tab. 4-2 identisch, die HKL-Bedingungen wurden nur bezüglich L ( $= 2n$ ) entsprechend angepasst.

Von den insgesamt 1833 beabsichtigten axialen q-Scans in Schichten mit ungeradem L konnten nach Abzug der Scans, in denen verbotene Winkelkombinationen auftreten, schließlich 1804, also 98.4 %, generiert werden. In Schichten mit geradem L konnten 98.5 % (659 von 669) generiert werden. Mit diesen Scans wurden demnach 2463 a-Reflexe und 4926 Satelliten abgetastet.

Abschließend sei angemerkt, dass diese hohen Prozentsätze nur durch eine zusätzliche Maßnahme erreicht werden konnten: Da das CAD4-Goniometer infolge seiner besonderen Konstruktion nur  $\chi$ -Winkel bis zu ca.  $100^\circ$  zugänglich macht, ist es wünschenswert, den Kristall von vorneherein so auf den Träger aufzubringen, dass die axialen q-Scans bei möglichst niedrigen  $\chi$ -Winkeln durchgeführt werden können. Da sich in der modulierten Phase des  $\beta$ -Eukryptits sämtliche abzutastenden Gitterabschnitte in Schichten senkrecht L befinden, treten kleine  $\chi$ -Winkel bis zu recht großen L-Werten dann auf, wenn die reziproke Gitterachse  $\mathbf{c}^*$  zumindest annähernd parallel zur z-Achse des Diffraktometersystems zu liegen kommt.

Die zu untersuchenden Kristalle wurden daher unter Zuhilfenahme des konoskopischen Strahlenganges im Polarisationsmikroskop von vorneherein so aufgeklebt, dass die mit  $\mathbf{c}^*$  koinzidierende optische Achse annähernd mit der Glasfadenachse des Trägers zusammenfällt. (Zur Konoskopie des  $\beta$ -Eukryptits vgl. Abschnitt 1.5.3). Für K7 hatte der Winkel zwischen  $\mathbf{c}^*$  ( $= (0.00566 \ 0.00062 \ 0.08978)$  im Diffraktometersystem) und z einen Betrag von  $3.6^\circ$ .

## 4.4 Datenextraktion aus axialen q-Scans

Das in Abschnitt 3.2 beschriebene *least squares*-Verfahren wurde im Rahmen des Programms GKLS verwendet, um die Intensitäten der jeweils drei in einem Triplet überlappenden Reflexe (je ein a-Reflex und zwei Satellitenreflexe) der modulierten Phase von K7 zu separieren und zu integrieren. Das Prinzip der seriell durchgeführten Verfeinerungen wird im Anhang (S. 304) angeführt. Im vorliegenden Abschnitt werden Details zu den durchgeführten Auswertungen der axialen q-Scan-Daten des Kristalls K7 präsentiert. Von Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die Entwicklung des Startmodells für serielle Verfeinerungen (Abschnitt 0) und die nachträgliche Bearbeitung der Verfeinerungen aufgrund von Störreflexen (Abschnitt 4.4.4).

Um eine große Zahl von axialen q-Scans für eine Datenextraktion heranziehen zu können, wurden bereits in Abschnitt 3.2.3 die entsprechenden Anforderungen an ein Verfeinerungsprogramm formuliert. Hier soll nun berichtet werden, wie auf Basis dieser Eigenschaften ein generelles Startmodell entwickelt wurde, das sich zum Zwecke der seriellen Verfeinerung automatisch an den aktuellen Datensatz in der Serie anpasst.

### 4.4.1 Vorbereitung: Einlesen der Messdaten in eine GKLS-Tabelle

Eine Voraussetzung für serielle Verfeinerungen ist bereits dadurch erfüllt, dass sämtliche axialen q-Scans über einen betragsmäßig gleich großen reziproken Gitterabschnitt erfolgten und die gleiche Schrittfolge umfassten. In dieser Schrittfolge kann jeder der 35 Messpunkte mit einem Index von 1 bis 35 versehen werden. Das hat zur Folge, dass die Maxima der drei beteiligten Reflexe jeweils nahe von drei Messpunkten zu erwarten sind, die in jedem q-Scan die gleichen Indizes tragen. Mit diesen Indizes können daher z.B. die Startwerte für die Reflexpositionen für jeden q-Scan-Datensatz individuell ermittelt werden.

Diese Eigenschaft kann in GKLS genutzt werden, wenn alle Daten in eine Tabelle eingelesen wurden und die Zellenindizes in der Tabelle zur Referenzierung der gewünschten Messpositionen herangezogen werden. Die Tabelle muss hierfür wie folgt erstellt werden (Abb. 4-8): Da in den CAD4-Messdateien (dat-Format) nur ganzzahlige Indizes gespeichert werden, obwohl per *hklPsi*-Liste an rationalen *hkl*-Positionen gemessen wurde, muss zunächst die für die Messung verwendete *hklPsi*-Liste in die Tabelle eingelesen werden. Aus den Messdateien werden in weiteren Spalten der Tabelle für jeden Schritt die im Background-Modus gesammelten Intensitäten, die verwendeten Goniometerwinkel  $\theta$ ,  $\varphi$ ,  $\omega$  und  $\kappa$ , der Attenuatorfaktor, der Messzeitpunkt  $t_M$  und das tatsächlich verwendete Psi eingelesen.

Letzteres dient der Kontrolle: Im Vergleich mit den Psi-Werten der  $hklPsi$ -Liste lässt sich sehr schnell erkennen, ob bei der tatsächlichen Messung alle geplanten Messschritte durchgeführt wurden, d.h. ob die Reduktion der Messliste auf durchführbare q-Scans korrekt war. Da die rationalen  $hkl$ -Werte aus der  $hklPsi$ -Liste gelesen werden, könnte es andernfalls sein, dass gemessene Intensitäten in großem Umfang nicht den zugehörigen Messpositionen zugeordnet werden. Die Messzeitpunkte  $t_M$  wurden für eine spätere zeitabhängige Korrektur der Intensitäten benötigt. Von den Goniometerwinkeln wurden nur  $\theta$  und  $\omega$  tatsächlich für weitere Berechnungen verwendet. Das Einlesen von  $\varphi$  und  $\kappa$  erlaubt allerdings eine schnelle Kontrolle, ob tatsächlich axiale q-Scans durchgeführt wurden: Ihre Werte sollten in einem axialen q-Scan zumindest annähernd konstant sein.

Um die verschiedenen Informationen in die Tabelle einzulesen, müssen die Daten in korrekter Weise aus der komplex formatierten CAD4-Messdatei gelesen werden (Abb. 4-8). Für diese Operationen wurde der Öffnen-Dialog von GKLS entsprechend flexibel gestaltet.

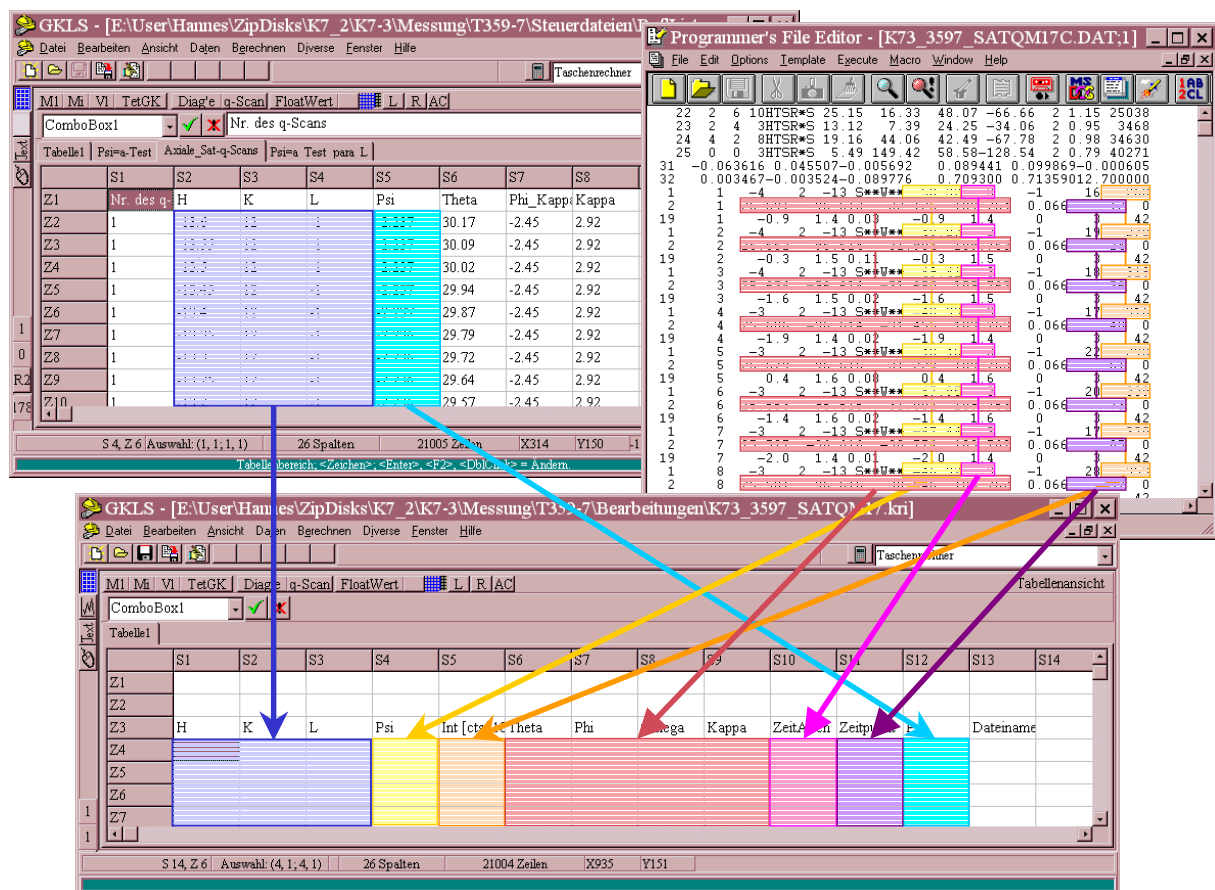


Abb. 4-8: Vorbereitung der seriellen Verfeinerung. Die interessierenden Größen müssen aus der für die Messung verwendeten  $hklPsi$ -Liste und der resultierenden CAD4-Messdatei zusammengeführt werden<sup>65</sup>. Die unterschiedlichen Farben markieren die in mehreren Durchgängen nacheinander einzulesenden Größen. Der mehrgängige Einlesevorgang wurde mit dem flexibel gestalteten Öffnen-Dialog von GKLS weitgehend automatisiert.

## 4.4.2 Das Startmodell: Modellentwicklung aus beobachtetem Verhalten von Parametern

Für die Ableitung eines generellen Startmodells, das gegen die beobachteten axialen q-Scans optimiert werden soll, können folgende Beobachtungen und Eigenschaften der q-Scans herangezogen werden:

- Die axialen q-Scans wurden hkl-abhängig durchgeführt. Zum Vergleich mit Standard- $\omega$ -Scans wird die hkl-Abszisse gegen die entsprechenden  $\omega$ -Messpositionen ausgetauscht. Letzteres vereinheitlicht gleichzeitig alle Abszissen und vereinfacht so die Verfeinerung.
- Alle q-Scans wurden mit der gleichen Schrittfolge über einen betragsmäßig gleichen Abschnitt des reziproken Gitters ausgeführt. Die Messpositionen sind daher indizierbar.
- Die Breiten der verschiedenen Reflexklassen (Satelliten- vs. a-, c- und Hauptreflexe) variieren mit dem Beugungswinkel zwar in unterschiedlicher, aber auch in vorhersagbarer Weise (Abschnitt 3.3). Das Startmodell für die Reflexbreiten kann daher für jeden q-Scan individuell ermittelt werden.
- Da die Maxima der drei Reflexe im Triplet an definierten Positionen im q-Scan erwartet werden können, lassen sich die Startwerte für die Reflexpositionen und die Intensitäten individuell ermitteln, indem die den indizierten Messschritten zugeordneten  $\omega$ - und Intensitätswerte berücksichtigt werden.

Auf der Grundlage dieser allgemeinen Überlegungen sollen nun die Parameter des Startmodells im Einzelnen diskutiert werden.

### 4.4.2.1 *Untergrund und Störreflexe*

Zunächst ist zu beurteilen, durch welche Funktion die Untergrundstreuung in den axialen q-Scans zu beschreiben ist. Starke lokale Schwankungen der Untergrundintensität sind im vorliegenden Falle eher beugungswinkelabhängig zu erwarten als  $\omega$ -abhängig. Diese Einschätzung beruht darauf, dass einerseits die üblichen Untergrundstreubeiträge wie Luftstreuung, Beiträge aus der Gitterfunktion (vgl. 3.3.5) und „Fußabdruck“ des Primärstrahls sich wie eine sehr allmählich variierende Funktion im reziproken Raum verhalten, während andererseits ein stark beugungswinkelabhängiger Beitrag aus der Beugung des Primärstrahls am verwendeten Zement resultiert.

---

<sup>65</sup> Die abgebildete hklPsi-Liste und die Messdatei gehören nicht zusammen. Für den vorliegenden Zweck, die zusammenzuführenden Größen zu kennzeichnen, ist dies jedoch keine Beeinträchtigung.

Der vom Zement verursachte Beitrag ist besonders schwer zu erfassen und wird in detaillierter Form weiter unten in Abschnitt 4.4.4 behandelt. Einige prinzipielle Überlegungen seien an dieser Stelle zur Erläuterung der obigen Annahme angeführt: Da in den axialen q-Scans die unterschiedlichsten Beträge von  $\Delta\theta$  und  $\Delta\omega$  in den unterschiedlichsten Verhältnissen  $\Delta\theta/\Delta\omega$  überstrichen werden, treten die Zementpulverreflexe in den Extremfällen als erkennbare zusätzliche Reflexe (großes  $\Delta\theta$ ) bis hin zum konstanten Beitrag zum Untergrund ( $\Delta\theta \approx 0$ ) in Erscheinung. Die Gestalt eines Pulverreflexes im reziproken Raum ist die einer Kugeloberfläche: Stellt man sich das Zementpulver als eine Masse aus sehr vielen, regellos verteilten Kristalliten vor, so ist klar, dass auch deren reziproke Gitter regellos verteilt sind. Sämtliche sonst gleichen reziproken Gitter haben einen gemeinsamen Ursprung, aber eine unterschiedliche Orientierung. Gleich indizierte reziproke Gitterpunkte verteilen sich daher auf einer Kugeloberfläche mit dem zugehörigen reziproken Ursprungsvektor als Radius.

Sind aus der Gesamtheit der Kristallite die reziproken Gitterpunkte mit gleichen Indizes auf der Kugeloberfläche gleichverteilt, so resultiert ein rein beugungswinkelabhängiger Beitrag zum Untergrund in Form eines überlagerten Pulverdiagramms. Kennt man das Pulverdiagramm, so sind die Reflexpositionen vorhersagbar. Man könnte dann bei der Generierung der Scan-spezifischen Startmodelle eine Prüfung durchführen, ob im überstrichenen Beugungswinkelbereich zusätzlich zum Reflextriplett Pulverreflexe zu erwarten sind, und das Startmodell automatisch um die Zahl der zu erwartenden Pulverreflexe mit geeigneten Startwerten erweitern. Diese Option hätte jedoch nur mit sehr großem zeitlichen Aufwand in das Verfeinerungsprogramm GKLS integriert werden können. Darauf wurde verzichtet und stattdessen die in Abschnitt 4.4.4 beschriebene manuelle Nachbehandlung durchgeführt. Außerdem bestand bei den vorliegenden Daten ein zweites Problem, dass die automatische Berücksichtigung der Pulverreflexe erschwert hätte:

Wenn die Zahl der Kristallite nicht hinreichend groß ist oder beim durch das Erhärten des Zements bedingten schnellen Wachsen eine Vorzugsorientierung der Kristallite entstanden ist, sind gleich indizierte reziproke Gitterpunkte auf der Kugeloberfläche nicht gleichmäßig verteilt. Je nachdem, in welchem räumlichen Ausschnitt des reziproken Gitters des zu untersuchenden Einkristalls sich der abzutastende Gitterabschnitt befindet, wird auch bei gleichen Beugungswinkeln ein anderer Ausschnitt der Kugeloberfläche eines Pulverreflexes im q-Scan erscheinen. Je nach der Besetzungsdichte der Kugeloberfläche resultiert mal ein stärkerer und mal ein schwächerer Beitrag „desselben“ Pulverreflexes zum resultierenden Diagramm, d.h. die Intensitäten der Pulverreflexe sind nicht gut vorhersagbar.

Auch aus der Tatsache, dass der Zement nicht im Zentrum des Primärstrahls einjustiert ist, resultieren Unsicherheiten in der Vorhersage der Parameter der Pulverbeugungsprofile:

Zum einen variiert der Ort der Beugung mit der jeweiligen Goniometerposition. Daraus ergibt sich eine Goniometerwinkel-abhängige Verschiebung des Beugungswinkels für die Pulverreflexe. Nehmen je nach Goniometerposition verschieden weit auseinanderliegende Zementvolumenanteile an der Beugung teil, resultiert eine Verteilung der Beugungsmaxima über einen gewissen Bereich  $\Delta 2\theta$  und daher sind die Reflexbreiten nur mit geringer Genauigkeit voraus-sagbar. Aus dem gleichen Grunde variiert der zur Beugung gebrachte Volumenanteil des Zementes mit der Goniometerposition. Nähert sich die Präparathalterachse dem Primärstrahl, kommt es zu einem immer größeren Anteil des Zementes, der zur Beugung beiträgt, wenn der mittlere Abstand des Zementes vom Kristallzentrum größer ist als der halbe Primärstrahl-durchmesser. Dies führt je nach Goniometerposition zu unterschiedlichen Intensitäten.

In der automatischen seriellen *least squares*-Analyse der axialen q-Scans können die vom Zement verursachten Störreflexe daher aus technischen wie prinzipiellen Gründen nicht berücksichtigt werden. Ihnen ist daher ein separater Abschnitt (4.4.4) gewidmet. Der in den automatischen seriellen Analysen von vorneherein berücksichtigte Untergrund reduziert sich demzufolge auf die oben genannten, allmählich variierenden Beiträge. Insbesondere bei niedrigen Beugungswinkeln variiert der Untergrund infolge des „Fußabdrucks des Primärstrahls“ erheblich mit dem Beugungswinkel. Wie empirisch festgestellt wurde (vgl. Abb. 4-16 in Abschnitt 4.4.4), ist diese Variation über den in einem einzelnen q-Scan erfassten Bereich allerdings stets so gering, dass ein linearer Ansatz völlig ausreicht.

#### 4.4.2.2 Die verwendete Gesamtfunktion und die zugehörige Nomenklatur

Das hierfür entwickelte und verwendete Verfeinerungsmodul in GKLS ermöglicht Benutzern gemäß Abschnitt 3.2 die Benutzung linearer Kombinationen verschiedener Funktionen in variabler Anzahl. Die in den q-Scan-Diagrammen möglichen Zementpulverreflexe konnten in der seriellen Verfeinerung noch nicht berücksichtigt werden und wurden daher erst in der Nachbearbeitung (Abschnitt 4.4.4) in das Modell eingefügt. Gemäß den vorangegangenen Diskussionen (Abschnitte 3.3 und 4.4.2.1) wird eine Kombination aus einem linearen Untergrund und drei Profildfunktionen mit variablem Gauß-Lorentz-Mischcharakter benötigt. Im vorliegenden Falle besteht die Gesamtfunktion daher in der Summe aus einem linearen Untergrund und drei Pseudo-Voigt-Funktionen:

$$\begin{aligned}
 y_c(x) &= y_b(x) + \sum_{i=1}^3 y_i^{\text{Pseudo-Voigt}}(x) \\
 &= p_0 + p_1 \cdot x + \sum_{i=1}^3 \left( \gamma_i \cdot \left( A_i \cdot \frac{2}{w_i \cdot \pi} \cdot \left( 1 + 4 \cdot \left( \frac{x - x_{C_i}}{w_i} \right)^2 \right)^{-1} \right) + (1 - \gamma_i) \cdot \left( \frac{A_i \sqrt{4 \ln 2}}{w_i \sqrt{\pi}} \cdot e^{-4 \ln 2 \left( \frac{x - x_{C_i}}{w_i} \right)^2} \right) \right) \quad F\ 4-17
 \end{aligned}$$

Für  $y_b(x)$  wurde aus der Auswahlliste des Verfeinerungsdialogs die Funktion „Polynom“ ausgewählt, für die Pseudo-Voigt-Funktion „Pseudo-Voigt“. Die erstere wird mit der Anzahl 1 in das Startmodell eingefügt, die Pseudo-Voigt-Funktion mit der Anzahl 3 (vgl. Abb. 4-9, S. 187). Verfeinerbare Parameter in F 4-17 sind der konstante Untergrundwert  $p_0$ , die Steigung des Untergrundes  $p_1$ , die Mischungsparameter  $\gamma_{1..3}$ , die integralen Flächen<sup>66</sup>  $A_{1..3}$ , die volle Halbhöhenbreite (FWHM)  $w_{1..3}$  und die Reflexposition  $x_{C_{1..3}}$ . Die unabhängige Variable  $x$  und der verfeinerbare Parameter  $x_C$  (Reflexposition) sind mit der Datenabszisse, hier also  $\omega$ , zu identifizieren. Außerdem sei angemerkt, dass die Polynomfunktion weitere Parameter ( $p_2, p_3, p_4, p_5, p_{-1}$ ) zur Verfügung stellt, von denen aber nur  $p_2$  während der manuellen Nachbehandlung in Ausnahmefällen in die Verfeinerung einbezogen wurde.

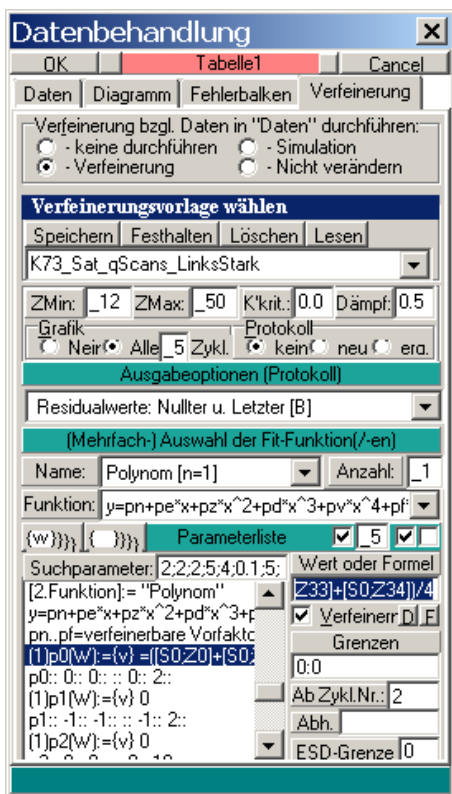


Abb. 4-9: Der Verfeinerungsdialog in GKLS. Die Teilfunktionen und ihre Anzahlen können in den Feldern unterhalb des Schriftzuges „(Mehrfach-) Auswahl der Fit-Funktion(/-en)“ definiert werden. Unterhalb des Schriftzuges „Parameterliste“ werden die Startparameter angegeben. Dazu wird in der Liste links der zu bearbeitende Parameter ausgewählt und in den Dialogfeldern rechts neben der Liste seine Eigenschaften eingegeben. Das sind: Wert oder Formel, Verfeinern oder nicht, Grenzen, Zyklus der ersten Freigabe, lineare Abhängigkeit und ESD-Grenze<sup>67</sup>.

Da im Verfeinerungsdialog von GKLS neben der Pseudo-Voigt-Funktion mehrere Profilfunktionen mit ähnlichen Sätzen von verfeinerbaren Parametern zur Verfügung stehen (z.B. die reinen Gauß- und Lorentzfunktionen), die in der Modellfunktion frei kombiniert werden können, werden einige Parameterbezeichner der Pseudo-Voigt-Funktion im Programm in modifizierter Form verwendet:  $\gamma \equiv g_P$ ,  $A \equiv A_P$ ,  $w \equiv w_P$  und  $x_C \equiv x_{C_P}$ . Um die Parameter von Funktionen, die mehrfach in der Modellfunktion auftreten, eindeutig zu bezeichnen, werden alle Parameter in vorangestellten Klammern durchnummeriert. So ist z.B. der Positionsparameter der ersten Pseudo-Voigt-Funktion mit  $(1)x_{C_P}$  vollständig bezeichnet,

<sup>66</sup> Das gilt nur, weil hier die in der Rietveldanalyse üblichen, normierten Versionen der Gauß- und der Lorentzfunktion verwendet werden.

<sup>67</sup> Die ESD-Grenze dient dazu, übermäßig große Parameteränderungen, die die aktuelle Verfeinerung divergieren lassen könnten und somit den seriellen Gesamtprozess gefährden, abzufangen. Überschreitet das Verhältnis  $ESD/\Delta p$  (Standardabweichung/Parameteränderung) eines Verfeinerungszyklus die ESD-Grenze, wird der Parameter fixiert. Auf dieses Mittel wurde im vorliegenden Falle allerdings verzichtet.

derjenige der zweiten mit  $(2)_{xC\_P}$ . Entsprechend heißt der konstante Untergrundparameter  $p_0$  in dieser Nomenklatur  $(1)p_0$ .

Diese vollständigen Namen werden sowohl Programm-intern bei der Verfeinerung als auch in sämtlichen relevanten Dialogfeldern des Programms verwendet. Sie müssen z.B. benutzt werden, um lineare Abhängigkeiten zwischen Parametern zu definieren, um ihre Werte in der Diagrammansicht zu inspizieren und um sie aus der Diagrammansicht in eine Tabelle zu exportieren. Die drei in den q-Scans zu erwartenden Reflexe treten jeweils überlappend in einem Triplet auf. Die beiden Satelliten wurden durch die erste und die dritte Pseudo-Voigt-Funktion beschrieben (die oben eingeführten Parameterbezeichner beginnen im Folgenden mit „(1)“ bzw. „(3)“, der a-Reflex durch die zweite Pseudo-Voigt-Funktion (Parameterbezeichner beginnen mit „(2)“).

#### 4.4.2.3 Startwerte für den Untergrund

Anhand der Startwerte  $(1)p_0$  und  $(1)p_1$  für die lineare Untergrundfunktion soll gleichzeitig das Konzept der Referenzierung von Tabellenwerten eingeführt werden.

Bestünde die Modellfunktion ausschließlich aus einem linearen Untergrund, könnten die Startwerte für  $(1)p_0$  und  $(1)p_1$  beliebig gewählt werden, da es sich dann um ein lineares *least squares*-Problem handeln würde, das eine eindeutige Lösung hat. Durch die Kombination mit drei Pseudo-Voigt-Funktionen wird das *least squares*-Problem nicht-linear. In ungünstigen Fällen hat sich empirisch gezeigt, dass selbst die sonst sehr unempfindlichen Parameter  $(1)p_0$  und  $(1)p_1$  unsinnige Werte annehmen können. Daher ist es ratsam, auch für sie von vorneherein geeignete Startwerte festzulegen.

Da der Untergrund von q-Scan zu q-Scan variiert, hat es sich als sinnvoll erwiesen, die Startwerte für jeden q-Scan individuell zu ermitteln. Der Startwert für die Steigung  $(1)p_1$  konnte dabei stets konstant mit 0 angesetzt werden, wenn ein annähernd richtiger Wert für  $(1)p_0$  angesetzt wurde. Da für die meisten q-Scans angenommen werden konnte, dass sie von einer Position im Untergrund bis zu einer weiteren Position im Untergrund erfolgten (jeweils auf halber Strecke zwischen einem c- und einem a-Reflex), wurde  $(1)p_{0\text{Start}}$  als Mittel aus je zwei Intensitätswerten am Anfang und am Ende des Scans gebildet.

Jeder Scan wurde über 35 Messpunkte durchgeführt. Daraus folgt, dass die Intensitäten der Messpunkte 1, 2, 34 und 35 eines q-Scans für  $(1)p_0$  gemittelt wurden. Die Messpunkte sämtlicher q-Scans einer Datei werden in GKLS als sicht- und editierbare Tabelle vorgehalten (vgl. Abschnitt 4.4.1). Die einzelnen Messwerte können als Bezüge auf Tabellenzellen referenziert werden. Die Referenzen können vom Tabellenursprung (Zelle 0,0) oder vom Datensatzursprung (Zelle Spalte,Zeile) aus gezählt werden. Hier wurde stets vom Datensatzursprung aus gezählt, der als der erste Messwert (y-Wert) definiert ist.



Demzufolge lautet die Formel zur q-Scan-spezifischen Festlegung des Startwertes für (1)p0:

$$(1)p_0 = ([S0;Z0]+[S0;Z1]+[S0;Z33]+[S0;Z34])/4 \quad F\ 4-18$$

F 4-18 ist zu entnehmen, dass die Zellbezüge in eckigen Klammern angegeben werden, die Spaltennummer mit vorangestelltem S und die Zeilennummer mit Z angegeben wird, und für Spalte wie Zeile die Verschiebungsbeträge relativ zur Zelle des Datensatzursprungs angegeben werden.

Da die Startparameter sich in dieser Form während der Verfeinerungen als sehr robust erwiesen haben, war es nicht nötig, obere und untere Grenzen für sie festzulegen. GKLS setzt nicht definierte obere und untere Grenzwerte intern jeweils als 0, was vom Programm als nicht begrenzt interpretiert wird.

#### 4.4.2.4 Startwerte für die Reflexpositionen

Für die seriellen Verfeinerungen ist dieser Teil des Modells ein besonders wichtiger Punkt. Innerhalb eines Triplets kann eine beliebige Auswahl der drei Reflexe unmessbar schwach oder ausgelöscht sein. Um zu vermeiden, dass benachbarte Reflexe „sich übereinander schieben“ und ihnen folglich falsche Intensitäten zugeordnet werden, müssen die Startwerte für die Reflexpositionen und ihre Begrenzungen gut gewählt sein.

Die Startwerte lassen sich ebenfalls mit Hilfe der Zellbezüge auf einfache Weise festlegen. Zwar wurden die axialen q-Scans mit Hilfe einer *hklPsi*-Liste durchgeführt. Die eigentliche unabhängige Scanvariable ist jedoch der Goniometerwinkel  $\omega$ , denn die integrale Intensität eines Reflexes kann nur erfasst werden, wenn der reziproke Gitterpunkt mit seinem vollen Durchmesser die Ewaldkugelschale durchschreitet. Da bei axialen q-Scans  $\kappa$  und  $\phi$  konstant bleiben, wird der reziproke Gitterpunkt nur durch die Drehung um  $\omega$  durch die Ewaldkugelschale geführt. Wie in den Abschnitten 3.4.3 und 4.2 diskutiert wurde, ist dies allerdings nur dann möglich, wenn der Winkel  $\alpha_{se}$  zwischen der abzutastenden Gerade und der Ewaldkugelschale deutlich größer als  $0^\circ$  ist – mit der Folge, dass ein Teil der abzutastenden Gittergeraden nicht durch axiale q-Scans (und auch nicht mit den herkömmlichen Verfahren) untersucht werden können.

Für den ca. 90 prozentigen Teil der mit Erfolg durchführbaren Scans kann nun allerdings der Umstand genutzt werden, dass die unabhängige Variable aus Einheiten  $\Delta(h, k, l)$  des reziproken Raumes direkt in Einheiten des Goniometerwinkels  $\omega$  übersetzt werden kann. Dies ist auf einfache Weise möglich, da für jede Messposition *hklPsi* auch der zugehörige Goniometerwinkel  $\omega$  in der Ausgabedatei des CAD4 mitprotokolliert wird. Es genügt daher, die Daten nicht *hkl*- sondern  $\omega$ -abhängig darzustellen. Da die Daten jedoch *hkl*-abhängig erzeugt

wurden, besteht eine einfache Möglichkeit, die  $\omega$ -Positionen  $x_C$  im Scan zu ermitteln, bei denen die Reflexmaxima im Tripletts erwartet werden: Der a-Reflex befindet sich stets im Zentrum der q-Scans, also bei Messposition Nr. 18. Der Betrag des q-Vektors ist im reziproken Raum konstant. Satelliten sind also immer bei  $\pm q$  zu erwarten. Da die Scans bezüglich reziproker Einheiten alle gleichartig durchgeführt wurden, sind die Satellitenmaxima stets bei den gleichen Nummern der Messpositionen zu erwarten. Im vorliegenden Falle war das mit  $q \approx 0.15$  bei den Messpositionen Nr. 10 und Nr. 26.

Um also generelle Startwerte zu definieren, die nach dem Einlesen eines neuen q-Scan-Datensatzes automatisch annähernd richtige Werte in Einheiten von  $\omega$  liefern, müssen nur die  $\omega$ -Werte Nr. 10, Nr. 18 und Nr. 26 in der Tabelle korrekt referenziert werden. Gemessen vom Datensatzursprung in der Tabelle befinden sich die  $\omega$ -Messpositionen drei Spalten rechts und 9, 17 bzw. 25 Zeilen unterhalb des Datensatzursprungs in der Tabelle. Die Startwerte für die Reflexpositionen lauten daher:

$$(1)x_C = [S3;Z9]$$

$$(2)x_C = [S3;Z17]$$

$$(3)x_C = [S3;Z25]$$

Nach ähnlichen Überlegungen konnten die oberen und unteren Grenzen für diese Parameter bestimmt werden. Da die  $hklPsi$ -Werte direkt in  $\omega$ -Werte übersetzt werden können, liegt es nahe, auch die Grenzen bezüglich der ersteren in konstantem Abstand zu den Startwerten für  $x_C$  festzulegen und dann die entsprechenden  $\omega$ -Werte aus Zellen zu lesen. Für alle drei Reflexe wurden  $\pm 2$  Schritte angesetzt, so dass die Grenzwerte wie folgt definiert wurden:

$$UG(1)x_C\_P = [S3;Z7] \quad OG(1)x_C\_P = [S3;Z11]$$

$$UG(2)x_C\_P = [S3;Z16] \quad OG(2)x_C\_P = [S3;Z20]$$

$$UG(3)x_C\_P = [S3;Z23] \quad OG(3)x_C\_P = [S3;Z27]$$

#### 4.4.2.5 Startwerte für die Reflexbreiten

Die Startwerte für die Reflexbreiten müssen aufgrund ihrer Beugungswinkelabhängigkeit ebenfalls individuell für jeden q-Scan ermittelt werden.

Abschnitt 3.3 zufolge zeigen die Reflexbreiten der a-Reflexe eine normale Abhängigkeit von  $2\theta$ , d.h. sie nehmen aufgrund der Wellenlängenverteilung im Primärstrahl nach F 3-8 (Abschnitt 3.3.3.2) zu. Die übrigen Beiträge zur Breite normaler Reflexe sind konstant (vgl. Abb. 3-16, S. 148). Da unter anderem die Mosaikbreite nicht vorausgesagt werden kann, wurde der konstante Beitrag zur Halbhöhenbreite durch einige Testverfeinerungen gegen q-Scans von normalen Reflexen zu  $0.19^\circ \omega$  ermittelt (s. Abschnitt 4.5). Der Beugungswinkel wird für

den jeweils aktuellen q-Scan als Referenz zum entsprechenden Tabellenwert in der Startwertdefinition berücksichtigt. Im Klartext bzw. mit Zellreferenzen lautet die Funktion:

$$\begin{aligned} (1)w\_P &= 0.19 + \arcsin\left(\sin(\theta_1) \cdot \frac{\lambda_{K\alpha 2}}{\lambda_{K\alpha 1}}\right) - \theta_1 & F\ 4-19 \\ &= 0.19 + \arcsin\left(\sin([S1; Z17]) \cdot \frac{0.713543}{0.70926}\right) - [S1; Z17] \end{aligned}$$

Die Breiten der Satellitenreflexe sind dagegen vom Kohärenzlängeneffekt gemäß Abschnitt 3.3.5 dominiert. Diese Dominanz geht für den hier erfassten Messbereich bis 35 °θ unmittelbar aus Abb. 3-16 (S. 148) hervor. Dies umso mehr, da dort nur für den Kohärenzlängeneffekt die Halbhöhenbreite aufgetragen wurde, für die anderen dagegen die Basisbreiten. Da die korrekte Beschreibung für die Satellitenbreiten nach F 3-15 (S. 134) erst gefunden wurde, nachdem die seriellen Verfeinerungen durchgeführt waren, wurde im vorliegenden Falle allerdings eine etwas von F 3-15 abweichende Funktion verwendet:

$$(1)w\_P = 0.378 * \cot([S1; Z9]) \quad F\ 4-20$$

$$(3)w\_P = 0.378 * \cot([S1; Z25]) \quad F\ 4-21$$

Diese Funktion liefert eine geringfügig schlechtere Anpassung an die in Abb. 3-11 (S. 134) gezeigten Daten. Bei 5 °θ beträgt der Unterschied –0.4 %, bei 35 °θ –22 %. Der zweite Wert erscheint auf den ersten Blick sehr groß. Es muss jedoch zweierlei bedacht werden: Erstens handelt es sich nur um einen Startwert. Durch die Verfeinerung wird der Parameter gegen die jeweiligen Daten optimiert. Um durch eine Verfeinerung den optimalen Wert zu erzielen, ist eine Abweichung des Startwertes von 22 % gegenüber dem wahren Wert unproblematisch. Zweitens entspricht der durch F 3-15 ermittelte Wert nur in jenen Fällen dem zu erwartenden wahren Wert, in denen der abgetastete reziproke Gitterabschnitt senkrecht durch die Ewaldkugelschale tritt ( $\alpha_{SE} = 90^\circ$ ). In allen anderen Fällen sind geringere wahre Werte zu erwarten, d.h. F 3-15 stellt nur den oberen Grenzwert für einen gegebenen Beugungswinkel dar, der mit F 4-20 und F 4-21 abgedeckt wird, indem die Grenzwerte für (1)w\_P und (3)w\_P hinreichend groß gewählt werden.

Der untere Grenzwert für den wahren Wert ist dagegen durch die normale Reflexbreite bei einem gegebenen θ definiert, also durch F 4-19a, da die Satelliten bei  $\alpha_{SE} = 0^\circ$  eine normale Breite aufweisen. In der Praxis hat es sich als ungünstig erwiesen, F 4-19a als Untergrenze für die Satellitenbreitenparameter anzusetzen. Außerdem sind die mit  $\alpha_{SE}$  nahe 0 ° durchgeführten Scans gemäß Abschnitt 3.4.3 ohnehin nicht in der Analyse verwendbar. Da die meisten Satelliten bei deutlich höheren  $\alpha_{SE}$ -Werten gemessen wurden, hat es sich für die meist schwachen Satellitenreflexe als Verfeinerungs-stabilisierend erwiesen, derart geringe

Reflexbreitenparameter nicht zu erlauben. Stattdessen wurden die Grenzen proportional zu F 4-20 und F 4-21 gewählt:

$$UG(1)w\_P = 0.356 * \cot([S1;Z9]) \quad F\ 4-22$$

$$OG(1)w\_P = 0.402 * \cot([S1;Z9]) \quad F\ 4-23$$

$$UG(3)w\_P = 0.356 * \cot([S1;Z25]) \quad F\ 4-24$$

$$OG(3)w\_P = 0.402 * \cot([S1;Z25]) \quad F\ 4-25$$

Im Einzelfall wurde nach der seriellen Verfeinerung eine Nachverfeinerung durchgeführt, wenn sich die Grenzen als zu eng erwiesen. Die Grenzen für den a-Reflex konnten deutlich enger gewählt werden, da das Verhalten der a-Reflexbreiten dem normaler Reflexe folgte. Für sie wurden daher die vorausgesagten Reflexbreiten jeweils mit einem Faktor versehen:

$$UG(2)w\_P = (0.19 + (\arcsin(\sin([S1;Z17]) * 1.006039) - [S1;Z17])) * 0.75$$

$$OG(2)w\_P = (0.19 + (\arcsin(\sin([S1;Z17]) * 1.006039) - [S1;Z17])) * 1.5$$

Die Breitenparameter haben sich für solche Reflexe als verfeinerungstechnisch besonders kritisch erwiesen, die eine sehr kleine Intensität aufwiesen. Im Falle der a-Reflexe war das unproblematisch, da die Grenzen eng genug gewählt werden konnten. Im Falle der Satelliten wurden dagegen Reflexe z.T. unsinnig schmal verfeinert und in die statistischen Schwankungen des Untergrundes „hinein gefittet“. Dass dies unsinnig war, zeigte sich besonders deutlich in den Fällen, in denen der zweite, im q-Scan miterfasste Reflex stark war und mit gut definierter Breite vorlag und der schwache Satellit eine viel schmalere Breite erhielt. Da die beiden, im gleichen axialen q-Scan erfassten Satelliten bei ähnlichen  $2\theta$  und  $\alpha_{SE}$ -Werten zur Beugung kommen, müssen sie eine ähnliche Breite haben.

Diese Überlegung führte zu einer weiteren sinnvollen Einschränkung der Parameter. Der Parameter (3) $w\_P$  wurde nicht unabhängig verfeinert, sondern in direkter Abhängigkeit von (1) $w\_P$ . Hierzu wurde im Feld „Abh“ (Abhängigkeit) des Parameters (3) $w\_P$  der Wert (1) $w\_P$  eingetragen, was vom Programm so interpretiert wird, dass nach jedem Verfeinerungszyklus auf den Parameter (3) $w\_P$  die gleiche Änderung angewendet wird, die für den unabhängig verfeinerten Parameter (1) $w\_P$  ermittelt wurde. Diese Art von Abhängigkeit reduziert die Zahl der unabhängigen Parameter und verschlechtert gleichzeitig die Konvergenz, allerdings nur in geringfügigem Maße.

Problematischer liegt der Fall, wenn es nicht Reflex (3), sondern Reflex (1) ist, der schwach ist. Die *least squares*-Routine führt dann dazu, dass die Breite des stärkeren Reflexes (3) an diejenige des schwachen Reflexes (1) angepasst wird. Ist Reflex (1) so schwach, dass er in die statistischen Schwankungen „hinein gefittet“ wird, dann resultieren unsinnige, in der Regel zu kleine Breiten für beide Reflexe und eine schlechte Konvergenz. Der beste Ausweg

aus diesem Dilemma wäre es, wenn das Programm zunächst prüfen würde, welcher Reflex von beiden der stärkere ist und dann den Breitenparameter  $w$  des stärkeren Reflexes als unabhängigen und denjenigen des schwächeren Reflexes als abhängigen Parameter definieren würde. Da diese Erweiterung der Routine aus zeitlichen Gründen nicht angegangen wurde, musste das Problem auf andere Weise gelöst werden: Zunächst wurden die Modelle gegen alle Diagramme mit der oben angegebenen Abhängigkeit verfeinert. Während der anschließend ohnehin durchgeführten Inspektion wurde unter anderem geprüft, ob der geschilderte, ungünstige Fall vorliegt und gegebenenfalls eine Nachverfeinerung mit der umgekehrten Abhängigkeit durchgeführt.

#### 4.4.2.6 Startwerte für die Reflexintensitäten

Die Intensitäten (Parameter  $A_P$ ) erwiesen sich als die robustesten Parameter in der *least squares*-Verfeinerung. Um die Verfeinerungen möglichst zügig durchführen zu können, wurden jedoch auch für sie Startwerte definiert. Ausgehend von den Schrittintensitäten bei den jeweiligen Startwerten für die Positionen  $x_C$  und den zu erwartenden Reflexbreiten wurden die Reflexintegrale der Satelliten durch das Rechteck „Höhe über dem Untergrund“ \* „erwartete Reflexbreite“ definiert. Der Ansatz für die a-Reflexe folgte einem ähnlichen Ansatz, wobei jedoch die erwartete Reflexbreite durch den konstanten Wert 0.3 ersetzt wurde. Diese Startwerte waren in jedem Fall gut genug, um die Verfeinerungen erfolgreich durchführen zu können. Zur Vermeidung der mit dieser Definition möglichen negativen Startwerte, wurde der Betrag des jeweils ermittelten Wertes verwendet:

$$(1) A_P = \text{abs}([\text{S0};\text{Z9}] - ([\text{S0};\text{Z0}] + [\text{S0};\text{Z1}] + [\text{S0};\text{Z33}] + [\text{S0};\text{Z34}]/4)) * 0.378 * \cot([\text{S1};\text{Z9}])$$

$$(2) A_P = \text{abs}([\text{S0};\text{Z17}] - ([\text{S0};\text{Z0}] + [\text{S0};\text{Z1}] + [\text{S0};\text{Z33}] + [\text{S0};\text{Z34}]/4)) * 0.3$$

$$(3) A_P = \text{abs}([\text{S0};\text{Z25}] - ([\text{S0};\text{Z0}] + [\text{S0};\text{Z1}] + [\text{S0};\text{Z33}] + [\text{S0};\text{Z34}]/4)) * 0.378 * \cot([\text{S1};\text{Z25}])$$

Da für die Grenzen der Intensitäten keine sinnvollen Voraussagen getroffen werden können, wurden für die Parametergrenzen physikalisch sinnvolle Werte verwendet. Eine Intensität kann prinzipiell größer oder gleich 0 sein. Um programminterne 0-Divisionen zu vermeiden, wurde die Untergrenze für alle drei Parameter gleich 0.0000001 gesetzt. Die Obergrenze wurde für alle drei Parameter hinreichend groß gewählt, damit sie in keinem Falle erreicht werden konnte. Ihr Wert betrug 1 000 000.

#### 4.4.2.7 Startwerte für die Mischungsparameter

Während es in den ersten Versuchen serieller Verfeinerungen noch unklar war, welchen Reflexformcharakter die verschiedenen Reflexklassen bei den vorliegenden Proben haben, war diese Frage bei der Durchführung der abschließend erfolgreichen Verfeinerungen gemäß den Ausführungen in Abschnitt 3.3 geklärt. Da die Satelliten bei allen Beugungswinkeln einen reinen Lorentzcharakter aufwiesen, wurden die Startparameter (1) $g_P$  und (3) $g_P$

für sie gleich 1 gesetzt und auch nicht verfeinert. Dass die Satelliten mit einer Pseudo-Voigt- und nicht gleich mit einer Lorentzfunktion angepasst wurden, hat hier demnach rein chronologisch bedingte Gründe.

Für die a-Reflexe liegt der Fall ganz anders. Es ist nicht nur so, dass eine Gauß-Lorentz-Mischung auftritt, sondern es ist auch das Mischungsverhältnis beugungswinkelabhängig, da bei niedrigen  $2\theta$  der durch den Kohärenzlängeneffekt bedingte Lorentzcharakter dominiert, bei höheren  $2\theta$  dagegen der Gauß-Charakter (vgl. 3.3.5). Da die  $2\theta$ -Abhängigkeit nicht im Detail untersucht wurde, wurde der Startwert für  $(2)g\_P = 0.5$  gesetzt und der Wert innerhalb der Grenzen von  $UG(2)g\_P = 0$  (reiner Gauß-Charakter) bis  $OG(2)g\_P = 1$  (reiner Lorentz-Charakter) verfeinert.

#### 4.4.2.8 Verfeinerungsstrategie und Startparameterübersicht

Für serielle automatische Verfeinerungen sind die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten, sich selbst an den jeweiligen Datensatz anpassenden Startparameter des ausgewählten Modells eine wichtige Voraussetzung. Da das Modell ein nicht lineares Problem darstellt, ist die Festlegung einer geeigneten Verfeinerungsstrategie ebenfalls unerlässlich, d.h., jeder Startparameter soll in einer gewünschten Reihenfolge ab einem individuellen Verfeinerungszyklus in den Satz der zu verfeinernden Parameter aufgenommen werden, und zwar zum Zwecke der Automatisierung ohne weiteren Benutzereingriff.

In GKLS kann dies verwirklicht werden, indem für jeden Parameter eine Nummer für den Zyklus angegeben wird, ab dem der Parameter mitverfeinert werden soll. Diese Zyklusnummern sind eine Eigenschaft des Startmodells, so dass für jeden Datensatz die gleiche Reihenfolge der Freigabe gewährleistet ist. Eine für den vorliegenden Fall geeignete Strategie wurde auf empirischem Wege während einiger Testverfeinerungen mit einer willkürlichen Auswahl von q-Scans festgelegt.

Ein Blick auf die beteiligten Funktionen und ihre partiellen Ableitungen im Anhang (Tab. A-3, S. 308) belegt, dass die Parameter  $y_0$ ,  $y_1$  und  $A$  linear in die Gesamtfunktion eingehen und ihre partiellen Ableitungen daher Konstanten sind. Im Rahmen des insgesamt nicht-linearen Problems stellen sie daher die hinsichtlich der Konvergenzeigenschaften robustesten Parameter dar und können als erste in den Satz der zu verfeinernden Parameter aufgenommen werden. Mit etwas Erfahrung erwies es sich als günstig, im ersten Zyklus nur die Intensitäten  $(1)A\_P$ ,  $(2)A\_P$  und  $(3)A\_P$  freizugeben und im zweiten Zyklus die Untergrundparameter  $(1)p_0$  und  $(1)p_1$  hinzuzuziehen. Die ersten beiden Zyklen konvergieren unmittelbar, da es sich noch um ein rein lineares Problem handelt. Da sämtliche Parameter wie oben beschrieben mit guten Startwerten versehen wurden, führt ihre Freigabe zu einem bereits guten vorläufigen Modell.

Anschließend wurden nach und nach die nicht-linearen Parameter mit einbezogen. Ab dem dritten Zyklus folgten die Positionsparameter (1) $x_C_P$ , (2) $x_C_P$  und (3) $x_C_P$ . Ab dem achten Zyklus kamen die Breitenparameter (1) $w_P$ , (2) $w_P$  und (3) $w_P$  hinzu, ab dem zwölften schließlich der Mischungsparameter (2) $g_P$ . Diese Reihenfolge erscheint willkürlich, hat sich aber im Vergleich zu einigen anderen Variationen empirisch als sehr erfolgreich erwiesen. Um zu gewährleisten, dass die Verfeinerung aufgrund des Konvergenzkriteriums von 0.01 nicht abgebrochen wird, bevor alle Parameter freigegeben wurden, wurden mit Hilfe der Einstellung im entsprechenden Dialogfeld jeweils mindestens 12 Zyklen gerechnet.

### 4.4.3 Kontrolle der Ergebnisse

Die zuverlässigste Methode, die Qualität der Ergebnisse einer nicht-linearen Verfeinerung festzustellen, ist die optische Kontrolle der Übereinstimmung zwischen dem aus dem ermittelten Modell berechneten Diagramm und den beobachteten Daten. Die Diagrammberechnung erfolgt unter Einsatz der Modellfunktion (hier F 4-17) und den entsprechenden optimierten Parametern an den gleichen Positionen im Raum der unabhängigen Variablen (hier  $\omega$ ), an denen auch Beobachtungen vorliegen.

In GKLS kann, ähnlich wie es in den Darstellungsmodulen von Rietveld-Programmen üblich ist, zusätzlich zu den beobachteten und den berechneten Werten auch die Differenz zwischen den beobachteten und den berechneten Werten als dritte Kurve dargestellt werden. Aus dieser Kurve gehen z.B. oft unmittelbar die Positionen von zusätzlichen Reflexen im Diagramm hervor, die durch den Zement verursacht wurden. Dies erleichtert die Erweiterung des aktuellen Modells um den oder die zusätzlichen Reflexe.

Infolge der im vorangegangenen Abschnitt erwähnten Limitierungen bei der Automatisierung der seriellen Verfeinerungen hat die Inspektion der Verfeinerungsergebnisse folgende Fragen zu beantworten:

- Stimmen Beobachtung und Berechnung gut überein? Diese Frage lässt sich unmittelbar bei Ansicht des Diagramms beurteilen.
- Wurden die Reflexbreiten korrekt angepasst? Dies kann meistens direkt bei Ansicht des Diagramms geklärt werden. Ist der linke Reflex stark, liegt meistens kein Problem vor. Eventuell müssen die numerischen Werte herangezogen werden und der Zustand des „Verfeinerungsflags“. Wurden sie nicht korrekt angepasst, ist eine Nachverfeinerung mit umgekehrter Abhängigkeit erforderlich.
- Sind weitere Reflexe sichtbar? Als ausgeprägte, zusätzliche Reflexe bzw. als allmähliche Krümmung im Untergrund? Zu diesem Punkt sind detailreiche Ausführungen erforderlich, die im nachfolgenden Abschnitt 4.4.4 präsentiert werden.

Um diese Fragen schnell und effizient beantworten zu können, können die Diagramme in der „Diagrammansicht“ von GKLS mit Hilfe des Standardwerkzeugs „Diagrammkontrolle“

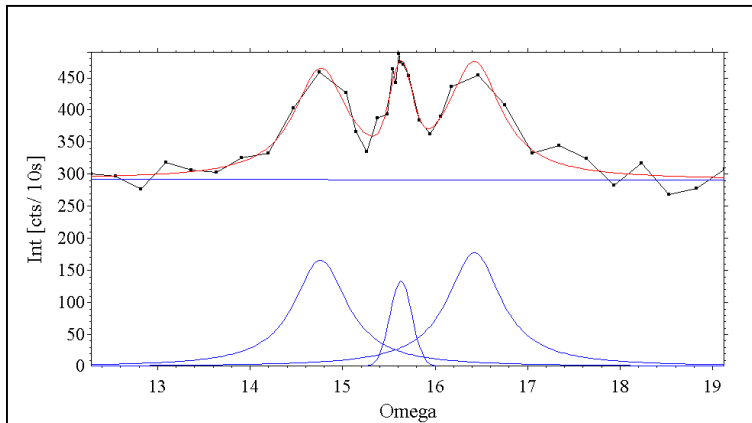


Abb. 4-10: Axialer q-Scan von  $(7.6 - 10 - 1)$  bis  $(6.4 - 10 - 1)$  über den a-Reflex  $(7 - 10 - 1)$  als Beispiel für ein gut aufgelöstes und starkes Triplet. Der a-Reflex hat einen reinen Gauß-Charakter. Parameter in Tab. 4-3.

schnell durchgeblättert werden. Die Bedienung erfolgt durch Betätigung der Pfeil- und BildAuf-, BildAb-Tasten, durch numerische Eingabe der gewünschten Diagrammnummer oder die Sprung-Tastenkombination „Strg + Pfeil-

tasten“ unter Angabe der Sprungweite im entsprechenden Dialogfeld. Da der visuellen Kontrolle die größte Aussage-

kraft zugemessen wurde, werden die numerischen Modellparameter nicht standardmäßig eingeblendet, sondern erst durch Drücken der F7-Taste für das aktuelle Diagramm sichtbar. Um einen Eindruck von der Qualität der Daten zu geben, sollen hier ein paar typische Diagramme gezeigt und ihre zugehörigen Parameter angegeben werden. Während des axialen q-Scans in Abb. 4-10 hat der Detektor einen Winkelbereich  $\Delta\theta$  von  $0.642^\circ$  und der Kristall ein  $\Delta\omega$  von  $6.848^\circ$  überstrichen. Schon daraus geht hervor, dass der abgetastete Gitterabschnitt die Ewaldkugelschale annähernd senkrecht durchschritten hat. Der in 3.4.3 definierte Wert  $Q_{\Delta\omega} = \Delta\omega_{\text{Scan},g=50} / \Delta\omega_{\text{Scan},2}$  beträgt für diesen Scan 1.28 und liegt somit deutlich unterhalb

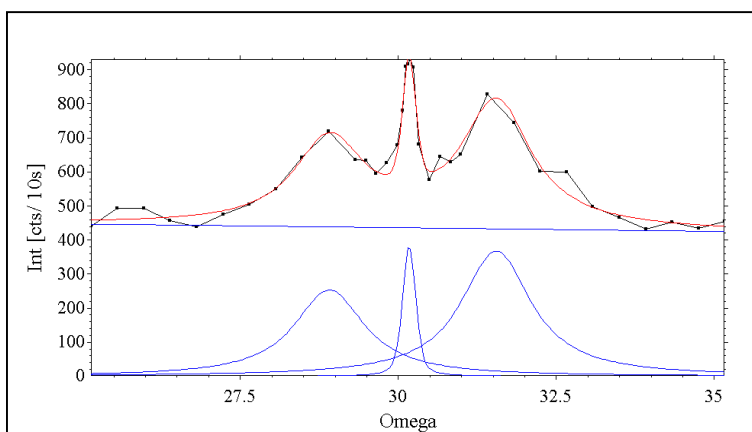


Abb. 4-11: Axialer q-Scan von  $(3.6 - 8 - 1)$  bis  $(2.4 - 8 - 1)$  über den a-Reflex  $(3 - 8 - 1)$  als zweites Beispiel für ein gut aufgelöstes und starkes Triplet. Der a-Reflex hat einen Mischcharakter. Parameter in Tab. 4-3.

des dort geforderten Höchstwertes von 2.56. Als Resultat ist eine gute Auflösung der drei Tripletreflexe zu beobachten.

Außerdem ist zu erkennen, dass der a-Reflex bei dem Beugungswinkel  $\theta$  von  $20.41^\circ$  bereits eine Gaußform und eine bemerkenswerte Breite aufweist, aber immer noch deutlich schmaler ist als die rechts und links

benachbarten, Lorentz-förmigen Satelliten. Ein ähnlich gut aufgelöstes Beispiel findet sich in Abb. 4-11. In diesem Fall liegt der Schwerpunkt bei  $\theta = 15.98^\circ$ , wodurch der a-Reflex erwar-



tungsgemäß noch einen gemischt Gauß-Lorentz-förmigen Charakter hat und schmaler ist, während die Satelliten etwas breiter sind.  $Q_{\Delta\omega}$  hat hier mit 1.18 einen ähnlich guten Wert wie der zuerst diskutierte q-Scan.

Die überwiegende Zahl der Satellitenreflexe war allerdings deutlich schwächer ausge-

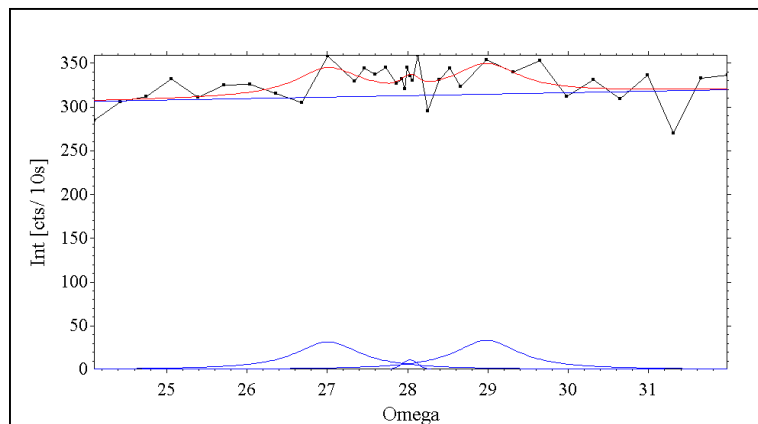


Abb. 4-12: Axialer q-Scan von  $(5.6 - 10 - 1)$  bis  $(4.4 - 10 - 1)$  über den a-Reflex  $(5 - 10 - 1)$  als Beispiel für ein gut aufgelöstes und zugleich schwaches Tripletts. Parameter in Tab. 4-3.

etwas erhöht, aber die im Modell ermittelten drei separaten Maxima (über der Basislinie aufgetragen) sind in den Daten nicht so deutlich auszumachen. Diese Charakteristik spiegelt sich auch in den verfeinerten Parametern wider, denn zwar werden deutlich positive Intensitäten  $A$  für alle drei Reflexe ermittelt, allerdings mit recht hohen Standardabweichungen, wie Tab. 4-3 zu entnehmen ist.

Während auch für diesen Scan gilt, dass ein deutlich hinreichender  $Q_{\Delta\omega}$  von 1.18 wäh-

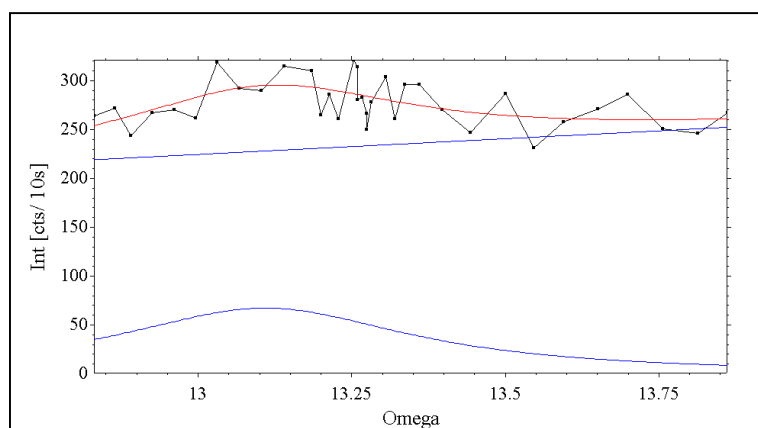


Abb. 4-13: Axialer q-Scan von  $(5.6 - 15.6 - 1)$  bis  $(4.4 - 14.4 - 1)$  über den a-Reflex  $(5 - 15 - 1)$  als Beispiel für ein schlecht aufgelöstes Tripletts. Parameter in Tab. 4-3.

bildet als diese beiden Beispiele.

In Abb. 4-12 ist ein Beispiel zu sehen, bei dem die durch die Verfeinerung erzielte Anpassung etwas willkürlich erscheint. Zwar sind die Schrittintensitäten im Bereich des Tripletts gegenüber den Rändern des Scans im Mittel

etwas erhöht, aber die im Modell ermittelten drei separaten Maxima (über der Basislinie aufgetra-

gend der Messung erreicht wurde, sind die Reflexe zu schwach, um zuverlässige Parameter zu erzielen. Dies drückt sich neben den unsicheren Intensitätswerten auch darin aus, dass die Reflexlagen  $x_C$  und die Breiten  $w$  für alle drei Reflexe zu Grenzwerten

hin verfeinert und dort automatisch fixiert wurden.

Abschließend ist in Abb. 4-13 ein Beispiel zu sehen, bei dem der  $Q_{\Delta\omega}$ -Wert mit 4.44 so hoch war, dass die in Abschnitt 3.4.3 definierte Grenze von 2.56 stark überschritten wurde. Für einen  $Q_{\Delta\omega}$ -Wert von 1 hätte der Scan über ein  $\Delta\omega$  von  $4.58^\circ$  erfolgen müssen, tatsächlich gemessen wurde aufgrund des geringen Winkels zwischen Gitterachse und Ewaldkugelschale aber nur über  $1.03^\circ$ . Zwar ist

in diesem Fall der linke Satellit andeutungsweise zu erkennen, doch reicht er komplett über die Position des a-Reflexes und der des rechten Satelliten sowie über die linke Scanbegrenzung hinaus, weshalb dieser Scan sehr unsichere Informationen liefert und natürlich nicht bei der Datenextraktion berücksichtigt wurde.

Für die vier abgebildeten axialen q-Scans sind in Tab. 4-3 die verfeinerten Parameter und weitere kennzeichnende Größen aufgelistet. Wie dort zu sehen ist, konnten nur für gut aufgelöste und starke Reflextripletts alle Parameter verfeinert werden. Die Werte für (2)g\_P sind wie oben erwähnt nur für die starken Tripletts aussagekräftig. Die fixierten Werte für die schwachen Tripletts stellen keine aussagekräftigen Parameter dar, sondern reflektieren eher die Tatsache, dass sie innerhalb der physikalisch sinnvollen Grenzen nicht sinnvoll verfeinert werden konnten.

Erst, wenn durch die visuelle und z.T. die numerische Kontrolle (Parameterwerte und R-Werte) eine gute Qualität der Verfeinerungen festgestellt wird, sollten die interessierenden Größen (hier die Intensität, vertreten durch die A\_P-Parameter) in geeigneter Form exportiert werden. Bevor dieser Vorgang beschrieben wird, soll im folgenden Abschnitt das Problem der Störreflexe und seine Behandlung vorgestellt werden.

Tab. 4-3: Verfeinerte Parameter und  $Q_{\Delta\omega}$  für die vier in diesem Abschnitt gezeigten axialen q-Scans. Sind keine Standardabweichungen angegeben, wurde der Parameter automatisch an einer seiner Grenzen fixiert.  $\theta$  wurde nur für die starken Tripletts angegeben, da nur dort der Parameter (2)g\_P sinnvoll verfeinert werden konnte. Die Parameter für die schwachen Tripletts sind zum größeren Teil nicht frei verfeinerbar gewesen.

	Abb. 4-10	Abb. 4-11	Abb. 4-12	Abb. 4-13
$Q_{\Delta\omega}$	1.28	1.18	1.18	4.44
$\theta$	20.41	15.98		
(1)xC_P	14.76(4)	28.91(6)	27.01	13.11(5)
(2)xC_P	15.63(1)	30.171(7)	28.03	13.26
(3)xC_P	16.43(4)	31.55(4)	28.99	13.33
(1)A_P	183(26)	538(87)	49(21)	61(23)
(2)A_P	40(5)	120(27)	2.8(2.4)	0
(3)A_P	197(17)	776(48)	51(21)	0
(1)w_P	0.7(1)	1.4(2)	0.98	0.6
(2)w_P	0.28(4)	0.24(2)	0.24	0.6
(3)w_P	0.7(1)	1.3(2)	0.99	0.6
(2)g_P	0	0.5(1)	0	1

#### 4.4.4 Behandlung von Störreflexen

In einigen q-Scan-Diagrammen waren mehr als die vom Triplet erwarteten drei Beugungsmaxima zu beobachten. Ein relativ deutliches Beispiel dafür ist in Abb. 4-14 zu sehen.

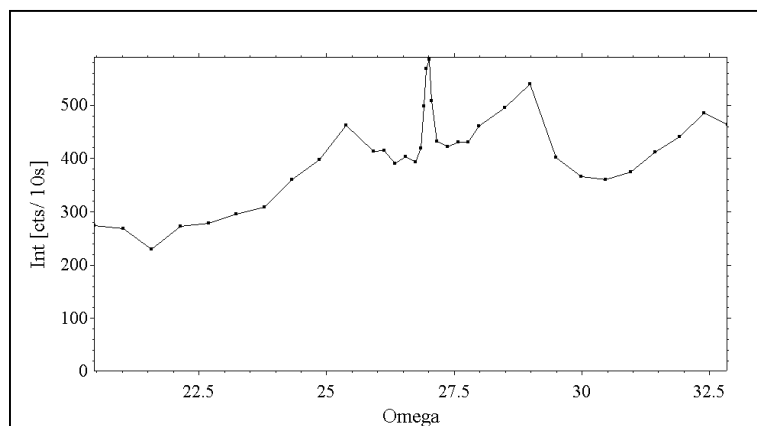


Abb. 4-14: Axialer q-Scan von (4 -4.4 -3) bis (4 -5.6 -3) über den a-Reflex (4 -5 -3). Zentral ist das typische Triplet aus a-Reflex und zwei Satelliten zu beobachten. Am rechten Rand ein zusätzlicher Störreflex.

Neben dem typischen Reflextriplett aus dem zentralen a-Reflex und zwei Satelliten ist am rechten Ausläufer des Scans ein weiteres Maximum zu erkennen. Nach der Entdeckung solcher zusätzlichen Reflexe in den q-Scans konnte die Ursache schnell

geklärt werden:

Eine Interpretation als höhere Ordnungen der Satellitenreflexe schied aus mehreren

Gründen aus. Erstens befinden sich die zusätzlichen Maxima in Darstellungen auf Basis reziproker Gittereinheiten nur selten und zufällig an Positionen, die einem Vielfachen von  $q \approx 1/6$  entsprächen. Zweitens ist die Beobachtung höherer Ordnungen unwahrscheinlich, da sie als noch intensitätsschwächer erwartet werden können als die erste Ordnung. Trifft die nach BÖHMS (1983) Ausführungen in Abschnitt 2.4.6 angeführte Überlegung zu, dass die inkommensurable Satellitenposition einen Mittelwert kommensurabler Werte darstellt, wären ebenfalls keine Satelliten höherer Ordnung zu beobachten.

Eine konsistente Interpretation der scheinbar zufällig auftretenden Störreflexe gelang, wenn man annahm, dass es sich um im jeweiligen Scan miterfasste Ausschnitte aus den Pulverbeugungsringen des Hochtemperaturzementes handelt, mit dem der Kristall auf dem Kristallträger befestigt wurde.

Zum besseren Verständnis der Interpretation sei der Hintergrund anhand Abb. 4-15 kurz erläutert. Während ein Einkristall nur ein einziges reziprokes Gitter besitzt, das aus diskreten, mit den Struktur- und Gitterfaktoren gewichteten Punkten im reziproken Raum besteht, besitzt eine polykristalline Probe eine Vielzahl gleichartiger reziproker Gitter. Sind die Orientierungen der Kristalle im realen Raum statistisch verteilt, so gilt das auch für deren reziproke Gitter. Da sämtliche reziproken Gitter den gleichen Ursprung im reziproken Raum haben, verteilen sich die gleich indizierten Punkte der verschiedenen Gitter jeweils auf einer Kugelschale, deren Zentrum im Ursprung des reziproken Raumes liegt.



dass die Zahl und Breite der im q-Scan miterfassten Pulverringe stark vom Winkel  $\alpha_{SE}$  zwischen der abzutastenden Gittergerade und der Ewaldkugelschale abhängt.

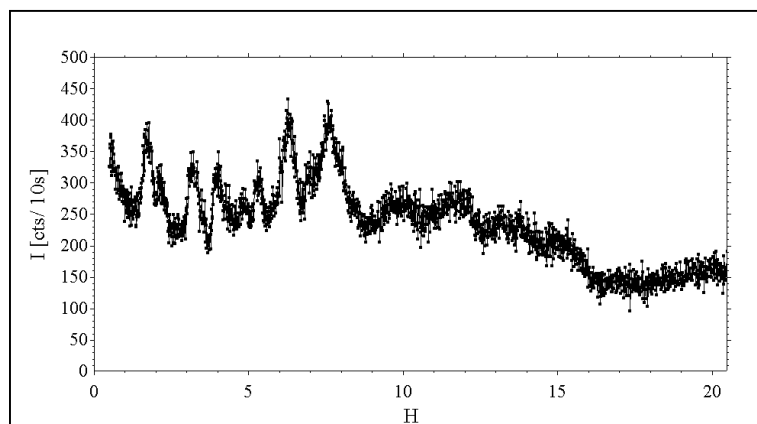


Abb. 4-16: q-Scan entlang einer Geraden durch den reziproken Raum, auf der keine Einkristallintensitäten zu erwarten sind. Die Beugungsmaxima sind daher Schnitte durch Pulverringe, wie sie in Abb. 4-15 gezeigt wurden. Insbesondere die Reflexe im vorderen Bereich zeigen ähnliche Reflex/ Untergrund-Intensitätsverhältnisse wie die Satellitenreflexe.

nur in sehr geringen Mengen zur Verfügung steht, war es nicht möglich, ein unabhängiges Pulverbeugungsdiagramm zu erstellen und für die Interpretation heranzuziehen. Daher wurde eine besondere Methode erdacht, um den Verdacht zu bestätigen.

Der reziproke Raum der aus Einkristall und Zement bestehenden Probe wurde in unveränderter Orientierung direkt auf dem Einkristalldiffraktometer entlang einer reziproken

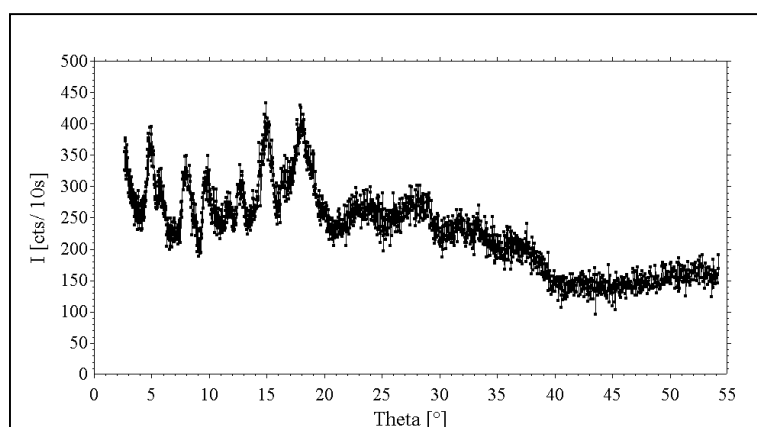


Abb. 4-17: Das beobachtete q-Scan-Diagramm aus Abb. 4-16 in  $\theta$ -abhängiger Darstellung.

Gittergeraden des Einkristalls abgetastet, die keine Beiträge des Einkristalls liefern sollte. Für Euc37C wurden mehrere solcher Scans entlang verschieden orientierter Geraden durchgeführt. Hiermit konnte gezeigt werden, dass unabhängig von der Raumrichtung stets das gleiche Diagramm beobachtet wird. Es handelt sich demnach tatsächlich um Scans durch die Beugungsschalen einer Pulverprobe, wodurch die Hypothese als gut belegt gelten kann, dass die Störreflexe tatsächlich Pulverreflexe sind.

Im Einzelnen soll das Verfahren anhand des an K7 durchgeführten „Pulverscans“ vorgestellt werden. Zunächst wurde eine Gittergerade ausgewählt, auf der keine Einkristall-

Um in experimentell durchgeführten axialen q-Scans die Gegenwart von zusätzlichen Pulverreflexen zu detektieren, sind daher zwei Dinge notwendig. Zum Ersten sollte die Lage der Pulverreflexe abhängig von  $\theta$  bekannt sein. Zum Zweiten sollten die axialen q-Scans in einer  $\theta$ -abhängigen Darstellung aufgetragen und auf das Vorhandensein von Pulverreflexen hin inspiziert werden. Da das Material

Gittergeraden des Einkristalls abgetastet, die keine Beiträge des Einkristalls liefern sollte. Für Euc37C wurden mehrere solcher Scans entlang verschieden orientierter Geraden durchgeführt. Hiermit konnte gezeigt werden, dass unabhängig von der Raumrichtung stets das gleiche Diagramm beobachtet wird. Es handelt sich demnach tatsächlich um

gitterpunkte zu liegen kommen und die einen großen Beugungswinkelbereich überspannt. Das gilt z.B. für die hier in einem normalen q-Scan abgetastete Gerade von (0.5 0.5 1) bis (20.5 0.5 1) in konstanten Schritten von (0.01 0 0).  $\theta$  variiert für diesen Scan von  $2.67^\circ$  bis  $54.22^\circ$  in variablen Schritten von  $0.01$  bis  $0.04^\circ$  und überspannt somit den gesamten Beugungswinkelbereich, der in den Einkristallmessungen berücksichtigt wurde.

Abb. 4-16 zeigt das so gewonnene Intensitätsdiagramm in Abhängigkeit von der q-Scanvariable h. Wertvoll wird dieses Diagramm aber erst, wenn man es abhängig vom Beugungswinkel aufträgt, wie in Abb. 4-17 geschehen. Der Austausch der Abszisse ist wieder auf einfache Weise zu erzielen, da die  $\theta$ -Werte in der Messdatei mitprotokolliert werden. Auf diese Weise gelangt man zur Darstellung in Abb. 4-17. Zwar sind die Schrittweiten zwischen aufeinanderfolgenden Messpositionen bezüglich  $\theta$  nicht äquidistant, aber das ist für die Bestimmung der Beugungswinkel und der Reflexbreiten nicht weiter störend.

Lehrreich ist auch die in Abb. 4-18 gezeigte Darstellung. Darin wurden sämtliche, in

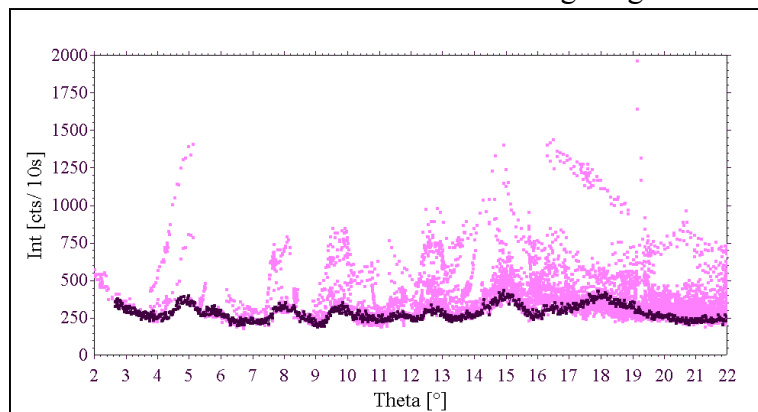


Abb. 4-18:  $\theta$ -abhängige Überlagerung sämtlicher Daten aus axialen q-Scans in Schichten mit geradem L (hell), sowie der entsprechende Ausschnitt aus dem in Abb. 4-17 gezeigten Untergrundscan.

Schichten mit geradem L gemessenen q-Scans zusammen mit einem Teil des Untergrund-Scans aus Abb. 4-17 auf gleicher Skala gegen  $\theta$  aufgetragen. Die Messdaten wurden demnach in Schichten erfasst, in denen keine a- und Satellitenreflexe zu erwarten waren. Ihre Intensitäten stellen eine „wolkenförmige“ Dichteverteilung dar. Da bei höheren

Beugungswinkeln mehr Reflexpositionen vorliegen als bei niedrigen, nimmt die Datendichte mit  $\theta$  zu.

Bemerkenswert ist insbesondere, dass die Datenverteilung das Muster des Untergrundscans in erster Näherung nachzeichnet. Dort, wo Reflexe im Untergrundscan beobachtet wurden, erhebt sich auch eine „Datenwolke“. Außer bei ca.  $18^\circ$   $\theta$  reichen die „Datenwolken“ nicht unter die Kurve des Untergrundscans. Bei niedrigen Beugungswinkeln ist zu erkennen, dass die „Datenwolken“ ähnliche Positionen und Breiten haben wie die Reflexe im Untergrundscan während die Intensitäten in der Höhe stark variieren. Die ersten beiden dieser Beobachtungen legen den Schluss nahe, dass nahezu sämtliche in den geraden Schichten gemessene Intensität auf die Beugung am Zement zurückzuführen ist.

Da jeder Messpunkt mit der gleichen Zeitdauer von 10 s erfasst wurde, muss die dritte Beobachtung so interpretiert werden, dass der Volumenanteil des Zementes, der zur Beugung im jeweiligen Diagramm beigetragen hat, von Scan zu Scan variierte. Dies ist im Einklang mit der Tatsache, dass sich die Goniometerwinkel für die verschiedenen Scans stark unterscheiden. Da sich der Zement während der Scans nicht im Zentrum des Goniometers befand, ist es durchaus wahrscheinlich, dass die zur Beugung kommenden Volumenanteile des Zementes stark variieren. Auch die vermutlich nicht gegebene, bei der Pulverbeugung vorausgesetzte, gleichverteilte Lagestatistik bewirkt Orientierungs-abhängige Intensitätsschwankungen und könnte somit einen ähnlichen Effekt herbeiführen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Störreflexe sehr wahrscheinlich durch Beugung am polykristallinen Zement entstanden sind, mit dem der Kristall auf dem Kristallhalter fixiert wurde. Die Positionen und die Breiten der Störreflexe sind in  $\theta$ -abhängiger Darstellung relativ gut definiert, die Intensitäten dagegen sehr variabel. Die Störreflexe können daher bei bestimmten Beugungswinkeln merkbare Beiträge liefern, müssen es aber nicht. Um von diesen Erkenntnissen bei der Datenseparierung und -integration zu profitieren, genügt es, die axialen q-Scans in eine  $\theta$ -abhängige Darstellung zu bringen, und zu prüfen, ob an den empirisch ermittelten Pulverreflexpositionen Störreflexe beobachtet werden.

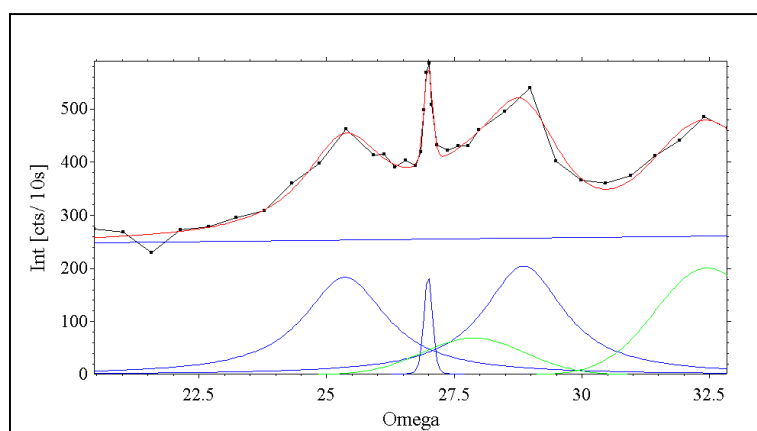


Abb. 4-19: Der axiale q-Scan aus Abb. 4-17 und die angepassten Profilfunktionen (über der Basislinie) bzw. die Summenfunktion (rot). Die Beiträge der beiden Störreflexe wurden als Gauß-Funktionen (grün) in das Modell integriert und so von den übrigen Beiträgen separiert.

Ist dies der Fall, können die zusätzlichen Reflexe bei der Integration in  $\omega$ -abhängiger Darstellung berücksichtigt werden, indem die Indizes der Messpunkte, bei denen Störreflexe in  $\theta$ -abhängiger Darstellung beobachtet werden, in der  $\omega$ -abhängigen Darstellung verwendet werden, um Position und Breite des Störreflexes zu definieren. Anschließend können die Positions- und Breitenparameter der Störreflexe fixiert bleiben, während der Intensitätsparameter A verfeinert wird. Auf diese Weise können die Tripletintensitäten auch in jenen Diagrammen recht zuverlässig ermittelt werden, die von Störreflexen betroffen sind.

Dieses Verfahren hat einen weiteren wichtigen Vorteil: Inspiziert man mit Hilfe der Informationen über die Pulverreflexe sämtliche q-Scan-Diagramme in  $\theta$ -abhängiger Darstellung, so können die Störreflexe auch in den Diagrammen detektiert werden, in denen auf den

ersten Blick kein Störreflex beobachtet wurde. Das eingangs dieses Abschnittes gezeigte Diagramm offenbart z.B. auf den ersten Blick nur einen einzigen Störreflex. Die  $\theta$ -abhängige Darstellung des Diagramms zeigt aber, dass in dem überstrichenen Beugungswinkelbereich

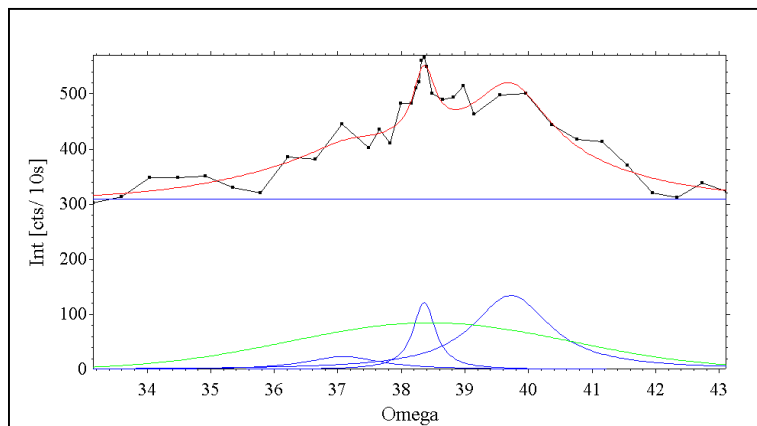


Abb. 4-20 Axialer q-Scan von  $(6 -6.4 -1)$  bis  $(6 -7.6 -1)$  über den a-Reflex  $(6 -7 -1)$ . Der Störreflex konnte nur durch die Kenntnis seiner Lage detektiert und berücksichtigt werden.

von  $10.99$  bis  $12.66^\circ\theta$  zwei Reflexe zu erwarten sind. Mit dieser Kenntnis wurden die beiden Störreflexe als Gauß-Profile in das Modell eingeführt und ihre beiden Amplituden in die Verfeinerung mit einbezogen (grüne Profilkurven in Abb. 4-19). Im Resultat konnten auch hier die Tripletintensitäten zuverlässig separiert und integriert werden.

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass explizite Pulverbeugungsmaxima natürlich nur dann beobachtet werden können, wenn der während des q-Scans überstrichene Beugungswinkelbereich hinreichend groß ist. Dies gilt nur dann, wenn  $\alpha_{SE}$  deutlich kleiner als  $90^\circ$  ist. Die beobachtete Störreflexbreite ist entsprechend eine Funktion von  $\alpha_{SE}$ . Im Beispiel aus Abb. 4-19 war  $\Delta\theta$  mit  $1.58^\circ$  hinreichend groß, um in  $\omega$ -abhängiger Darstellung Reflexbreiten zu haben, die in der gleichen Größenordnung liegen wie die Tripletreflexe. Je mehr sich  $\alpha_{SE}$  der  $90^\circ$ -Marke nähert, desto breiter werden die Reflexe in  $\omega$ -abhängiger Darstellung, bis sie bei  $90^\circ$  nur noch einen konstanten Untergrundbeitrag liefern. Ein typisches Diagramm mit einem in  $\omega$ -abhängiger Darstellung sehr breiten Störreflex ist in Abb. 4-20 zu sehen. Insgesamt waren von ca. 1800 Diagrammen etwa 100 von Störreflexen betroffen. In 90 % dieser Diagramme waren die Störreflexe auf den ersten Blick nicht zu sehen.

Insgesamt waren nur 5 % der verwendbaren Diagramme von Störreflexen betroffen. Daher stellt sich die Frage, ob der in diesem Abschnitt dokumentierte Aufwand die Mühe wert war, denn man hätte vielleicht auch entscheiden können, auf fünf Prozent der Daten zu verzichten, um erheblich schneller mit der Datenaufbereitung fortschreiten zu können. Diese Sicht ist aus mehreren Gründen nicht vertretbar. Zum Ersten mussten bereits zuvor einige Diagramme verworfen werden, deren Intensitäten mit einem nulldimensionalen Detektor aus prinzipiellen Gründen ( $\alpha_{SE}$  nahe  $0^\circ$ ) nicht separiert werden können. Weitere Einschränkungen der Zahl unabhängiger Beobachtungen sollten daher möglichst vermieden werden. Zweitens offenbarte erst die detailliertere Untersuchung des Untergrundverlaufes die Tragweite des Problems. Ohne diese Untersuchung wären zum einen 90 % der Pulverreflexbeiträge nicht



entdeckt worden und zum anderen wäre überhaupt nicht bekannt geworden, wie groß die Zahl der betroffenen Diagramme überhaupt ist. Drittens und letztens ist es im Rahmen einer Methodenentwicklung dringend geboten, möglichst alle denkbaren Fehlerquellen zu beseitigen oder – wie hier – zumindest zu quantifizieren, um die Zuverlässigkeit der gewonnenen Daten erstmalig beurteilen zu können.

## 4.5 Skalierung der Daten aus axialen und Standard- $\omega$ -Scans

Nachdem nun sichergestellt ist, dass die Daten auf zuverlässige Weise aus den axialen  $q$ -Scans extrahiert werden und somit auf relativer Skala intern als konsistent gelten können, muss noch geprüft werden, wie sie mit Daten aus Standard- $\omega$ -Scans auf eine gemeinsame Skala gebracht werden können. Das ist aus zwei Gründen erforderlich:

Erstens wurden die integralen Intensitäten der normalen Reflexe der modulierten Phase, also die  $c$ - und die Hauptreflexe, mit Standard- $\omega$ -Scans gewonnen, während diejenigen der  $a$ - und Satellitenreflexe mit den hier beschriebenen axialen  $q$ -Scans extrahiert wurden. Die beiden Teildatensätze müssen zur gemeinsamen Weiterverarbeitung auf eine gemeinsame Skala gebracht werden. Zweitens ist es im Rahmen einer Methodenentwicklung von wesentlichem Interesse, zu zeigen, dass die mit der neuen Methode gewonnenen Daten dieselben Daten liefern wie die mit einer Standardmethode erfassten. Außerdem kann nur dann unter Betrachtung der Standardabweichungen ein Urteil darüber gefällt werden, wie groß die statistische Unsicherheit der ermittelten Größen nach der neuen Methode im Vergleich mit der alten ist.

Die Aussagekraft der beabsichtigten Skalierung beruht auf einer einzigen wichtigen Grundannahme: Die aus den  $\omega$ -Scans entnommenen Nettointensitäten werden als zuverlässige Richtgrößen betrachtet. Dies ist dadurch gerechtfertigt, dass es sich um *das* anerkannte Standardverfahren zur Gewinnung von Beugungsdaten handelt.

Die interessierenden Größen in der Beugungsdatenerfassung sind die integralen Intensitäten der beobachteten Beugungsmaxima, die durch Detektion der abgebeugten Intensität beim Durchschreiten der mit Strukturamplitudenquadraten gewichteten reziproken Gitterpunkte durch die Ewaldkugelschale ermittelt werden. Um zu zeigen, dass mit der neuen Methode die Messgrößen ebenso gut bestimmt werden können wie mit der etablierten Methode, ist es sinnvoll, die Intensitäten eines identischen Satzes von Reflexen mit beiden Methoden zu vermessen und die gewonnenen Daten auf gemeinsamer Skala zu vergleichen. Bei geeigneter Auftragung der Intensitäten aus beiden Messverfahren oder ihrer Verhältnisse lässt sich in einem ersten Schritt eine empirische Skalierung der unterschiedlichen Daten gewinnen.

Im zweiten Schritt lässt sich eine Umrechnungsformel ableiten, dass die empirische Korrektur ersetzt. Diese beiden Schritte werden in den folgenden Unterabschnitten im Detail diskutiert.

### 4.5.1 Vergleich der Intensitäten aus Standard- $\omega$ - und axialen q-Scans

Um die Skalierung empirisch durchführen zu können, müssen einige Reflexe auf beide Arten abgetastet und deren Intensitäten verglichen werden. Bei der Auswahl der Reflexe ist auf eine breite Verteilung im reziproken Raum zu achten, um etwa die Beugungswinkelabhängigkeit der Intensitätsquotienten untersuchen zu können. Im vorliegenden Fall ist die Skalierung zusätzlich für unterschiedlich geartete Reflexe zu untersuchen, denn die a-, c- und Hauptreflexe zeigen normale oder im Falle der a-Reflexe zumindest annähernd normale Reflexbreiten und –profile, die Satelliten dagegen wesentlich breitere Reflexe. Es liegt auf der Hand, dass die empirische Skalierung der Satelliten erneut ein messtechnisches Problem darstellt, denn die axialen q-Scans wurden aus dem Grunde eingeführt, dass die integralen Intensitäten der Satelliten nicht mit Standard- $\omega$ -Scans gewonnen werden können. Zunächst soll jedoch die Skalierung der normalen Reflexe untersucht werden.

#### 4.5.1.1 Hauptreflexe

Die Untersuchung der Skalierung für normale Reflexe stellt einen besonders günstigen Testfall dar. Die Daten können mit beiden Verfahren problemlos aufgenommen werden. Die Netto-Intensitäten  $I_{Nqsc}$  der axialen q-Scans werden wie oben beschrieben durch *least squares*-Anpassung eines geeigneten Modells extrahiert. Diejenigen der Standard- $\omega$ -Scans  $I_N$  werden auf dem üblichen Wege mit der z.B. bei MASSA (1994) für das CAD4 angegebenen Formel bestimmt:

$$I_N = [I_{\text{Brutto}} - 2(U_L + U_R)]/t \quad F\ 4-26$$

Hier ist  $I_{\text{Brutto}}$  die gesamte, im Scan gesammelte und als 96 Intensitätsdatenpunkte gespeicherte Intensität,  $U_L$  ist die Summe der ersten 16 von 96 Datenpunkten,  $U_R$  die Summe der letzten 16 der 96 Datenpunkte.  $t$  ist der Geschwindigkeitsfaktor, mit dem die Daten erfasst wurden, denn starke Reflexe werden mit einem Vielfachen der Geschwindigkeit gemessen, mit der schwache Reflexe abgetastet werden. Für  $U_L$  und  $U_R$  wird vorausgesetzt, dass sie komplett im Untergrund gemessen wurden. Zu beachten ist bei dieser Funktion, dass gegebenenfalls zusätzlich ein Attenuatorfaktor hinzukommt, wenn sich die Intensität während des *Pre-Scans* als zu stark entpuppt, um im linearen Intensitäts-Bereich des Detektors gemessen werden zu können. In diesen Fällen wird automatisch ein Filter mit experimentell bestimmtem

Attenuatorfaktor vor den Detektor geschaltet. Die Standardabweichungen der Netto-Intensitäten werden nach MASSA wie folgt ermittelt:

$$\sigma(I_N) = \frac{\sqrt{I_{Brutto} + 2(U_L + U_R) + (k \cdot I_N)^2}}{t} \quad F\ 4-27$$

Neben den bereits bekannten Größen tritt ein empirischer Korrekturterm  $(k \cdot I_N)^2$  mit  $k = 0.01$  bis  $0.02$  auf, der als Gerätefehler bezeichnet wird. Auch hier muss gegebenenfalls der Attenuatorfaktor berücksichtigt werden.

Da die Haupt-Gitterpunkte eine gute Fernordnung widerspiegeln, sind sie praktisch nicht ausgedehnt, und die Reflexe zeigen normale Profile und ihre Breiten die normale Beugungswinkelabhängigkeit. Das bedeutet aber auch, dass die Reflexprofile mit dem Beugungswinkel in die durch die  $K_{\alpha 1}$ - und  $K_{\alpha 2}$ -Verteilung des Primärstrahls bedingten Teilprofile aufspalten. Wurden beide Scans über einen hinreichend großen  $\Delta\omega$ -Bereich ausgeführt, um den reziproken Gitterpunkt mit seinem vollen Durchmesser die ausgedehnte Ewaldkugelschale durchschreiten zu lassen, so resultieren bei steigenden Beugungswinkeln zunehmend aufgespaltene Profile wie in Abb. 4-21, von links nach rechts.

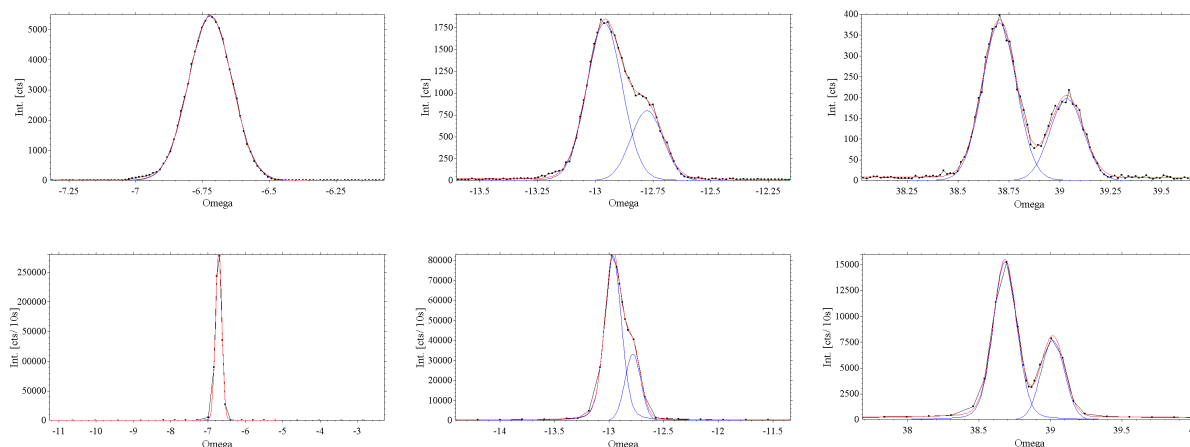


Abb. 4-21: Vergleich von Standard- $\omega$ -Scans (**obere Reihe**) und axialen q-Scans (**untere Reihe**) bei verschiedenen Beugungswinkeln. Die  $\omega$ -Scans wurden mit Scanbreiten vermessen, die für normale Reflexprofile typisch sind. Die axialen q-Scans wurden über jeweils gleich große Abschnitte im reziproken Raum gemessen. **Links:** (0 2 -4) bei  $8.63^\circ$ . **Mitte:** (0 2 -14) bei  $27.05^\circ$ . **Rechts:** (-4 16 -12) bei  $42.99^\circ$ .

Die in Abb. 4-21 gegenübergestellten Scan-Paare lassen folgende Merkmale erkennen:

- Die Beugungswinkelabhängigkeit der durch die Wellenlängenverteilung der Primärstrahlung bedingten Reflexaufspaltung ist in beiden Serien identisch.
- Die in den axialen q-Scans erfassten reziproken Gitterabschnitte sind in allen drei Diagrammen identisch. Mit zunehmendem Beugungswinkel übersetzt dieser sich in geringer werdende Beträge für  $\Delta\omega$ . Die entsprechende Abhängigkeit ist durch F 3-15 (S. 134) gegeben.
- Die Breiten eines Reflexes sind in beiden Scanarten jeweils gleich.

Insgesamt wurden ca. 100 Hauptreflexe ausgewählt, die auf beide Arten abgetastet wurden. Jeder Hauptreflex wurde mit beiden Verfahren bei zwei unterschiedlichen Psi-Winkeln abgetastet, so dass für jedes Verfahren ca. 200 Scans vorliegen. Im Falle der Standard- $\omega$ -Scans hat sich dies als überflüssig erwiesen. Der Vergleich der Scans bei verschiedenen Psi lieferte stets gleiche Profilformen und innerhalb der Standardabweichungen übereinstimmende Nettointensitäten. Allerdings konnte somit immerhin sichergestellt werden, dass die Reflexintensitäten nicht z.B. durch Umweganregung verfälscht sind.

Die axialen q-Scans wurden entlang derjenigen beiden Gittergeraden abgetastet, die bei den beiden für die  $\omega$ -Scans gewählten Psi-Winkeln in der Beugungsebene des Diffraktometers lagen. Das bedeutet, dass der Psi-Wert, bei dem der  $\omega$ -Scan durchgeführt wurde, identisch ist mit dem Psi-Wert, der dem zentralen Messpunkt des entsprechenden axialen q-Scans zugeordnet war. Dieses Vorgehen gewährleistet, dass der Kristall bei beiden Scantypen in gleicher Orientierung vermessen wurde (gleiche  $\varphi$ - und  $\chi$ -Werte). Dies wiederum stellt sicher, dass die Absorptionseffekte bei beiden Scantypen identisch sind und somit als mögliche Quelle von unterschiedlichen Intensitäten ausgeschlossen werden können.

Die integralen Nettointensitäten wurden aus den Standard- $\omega$ -Scans auf zwei verschiedene Weisen entnommen. Zum einen auf die übliche Weise, mit der die Nettointensitäten  $I_N$  und ihre Standardabweichungen nach F 4-26 bzw. F 4-27 berechnet werden. Zum anderen mit Hilfe der *least squares*-Anpassung einer Summenfunktion aus einem linearen Untergrund und einer bzw. zwei Pseudo-Voigt-Funktionen, hier mit  $I_{oH}$  bezeichnet. Letztere Intensitätswerte ermöglichen die Bildung der Verhältnisse  $I_{oH}/I_{qH}$ , wobei die  $I_{qH}$ -Werte den axialen q-Scans entnommen wurden. Der Grund dafür, die zweite Intensitätsgröße  $I_{oH}$  zu bestimmen, liegt darin, dass für die im nächsten Abschnitt besprochenen Satelliten-Scans keine normalen Nettointensitäten bestimmt werden können. Die  $I_{oH}/I_{qH}$ -Verhältnisse lassen sich daher am besten zu den dort gebildeten  $I_{oS}/I_{qS}$ -Werten in Beziehung setzen.

Es sei angemerkt, dass bei niedrigen Beugungswinkeln nur eine Profilkurve angepasst wurde, wenn die durch die  $K_\alpha$ -Strahlung bedingte Reflexaufspaltung im Diagramm nicht optisch wahrnehmbar war. Die obere Reihe in Abb. 4-21 enthält neben den Messdaten auch die so ermittelte Summenkurve und die Einzelprofile. Der Mischungsparameter  $\gamma$  wurde stets zu Null oder zu sehr kleinen positiven Werten verfeinert, so dass es sich wie schon im Falle der c-Reflexe (Abschnitt 3.3.5.3) um Gaußprofile handelt.

Bevor nun die resultierenden Intensitätsverhältnisse betrachtet werden, sei ein interessantes Nebenprodukt dieser Profilanpassungen erwähnt: die Ermittlung der Breite der normalen Reflexe. In Abb. 4-22 sind sämtliche berechneten Halbhöhenbreiten  $(1)w_P$  des jeweils linken Reflexes gegen  $\theta$  aufgetragen. Im vorderen Bereich ergibt sich eine leichte mittlere

Steigung, die sich wie folgt verstehen lässt: Obwohl die durch die  $K_\alpha$ -Strahlung bedingte Reflexaufspaltung kontinuierlich mit dem Beugungswinkel zunimmt (F 3-7, S. 126), wurden die

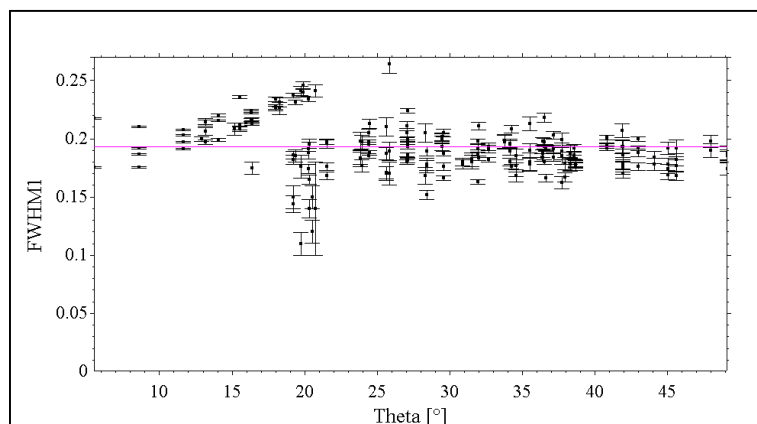


Abb. 4-22: Reflexbreiten  $(1)w_P (=FWHM1)$  der ersten von einer bzw. zwei an die Standard- $\omega$ -Scans angepassten Profilfunktionen. Die angepasste Konstante hat den Wert  $(1)w_P = 0.193(2)^\circ$ .

In diesem  $\theta$ -Bereich wäre es sicherlich ratsam gewesen, die Breiten der beiden Teilprofile abhängig voneinander zu verfeinern. Es sei jedoch angemerkt, dass die zur Skalierung verwendeten Intensitätssummen aus beiden Teilprofilen trotzdem zuverlässig sind, solange das Gesamtprofil durch die Anpassung gut beschrieben wird. Erst ab ca.  $21^\circ$  war die Reflexaufspaltung groß genug, um auch bei unabhängiger Freigabe aller Parameter korrekte Breitenparameter zu liefern. Interessant an dieser Untersuchung der Reflexbreiten ist die Tatsache, dass die Reflexbreiten über den gesamten Beugungswinkelbereich annähernd konstant sind. Die Anpassung einer Konstante liefert den Wert  $(1)w_P = 0.193(2)^\circ$ . Diese Beobachtung

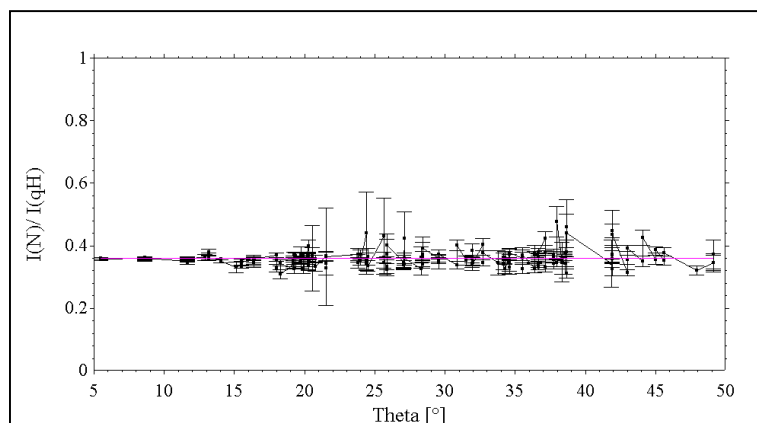


Abb. 4-23: Hauptreflexe, Vergleich der Messverfahren: Das Verhältnis der Standard-Nettointensitäten  $I_N$  zu den aus axialen  $q$ -Scans extrahierten  $I_{qH}$  ist unabhängig vom Beugungswinkel. Die angepasste Konstante hat den Wert  $I_N/I_{qH} = 0.360(2)$ . Standardabweichungen aus den Einzelfehlern nach F 1-1, S. 39.

bestätigt sehr schön die in Abschnitt 3.3 beschriebenen Erkenntnisse über die Entstehung normaler Reflexprofile und konnte bereits bei der Erstellung des Startmodells für die Serienverfeinerungen gegen die axialen  $q$ -Scan-Daten berücksichtigt werden (Abschnitt 0).

Aus den axialen  $q$ -Scans konnten die integralen Intensitäten  $I_{qH}$  der Hauptreflexe nicht mit F 4-26 entnommen werden. Hierfür kam nur die Profilanpassung in Frage. Analog zum Verfahren der Profilanpassungen an die Standard- $\omega$ -Scandaten wurden je nach Beugungswin-

Reflexe bis ca.  $19^\circ$  mit einem einzigen Gaußprofil beschrieben. Im nachfolgenden Bereich wurden zwar z.T. zwei Profile verwendet, aber die unabhängige Freigabe der Parameter führte bei der noch sehr starken Überlappung noch nicht zu den wahren Werten, wenn auch zu einer guten Beschreibung des Gesamtprofils.

kel ein bis zwei Pseudo-Voigt-Funktionen und ein linearer Untergrund angepasst. Wie schon dort wurden stets stark oder ganz Gauß-förmige Profile ermittelt.

In Abb. 4-23 bis Abb. 4-25 sind die Verhältnisse der unterschiedlich ermittelten Intensitäten aufgetragen. Es fällt auf, dass das Verhältnis  $I_N/I_{qH}$  der Nettointensitäten  $I_N$  zu den aus axialen q-Scans extrahierten Intensitäten  $I_{qH}$  unabhängig vom Beugungswinkel  $\theta$  konstant ist. Der Wert der in Abb. 4-23 eingezeichneten Konstante beträgt  $I_N/I_{qH} = 0.360(2)$  bzw.:

$$I_N = 0.360(2) \cdot I_{qH} \quad F\ 4-28$$

Die Verhältnisse  $I_N/I_{oH}$  und  $I_{oH}/I_{qH}$  sind dagegen in linearer Weise abhängig von  $\theta$ .  $I_N/I_{oH}(\theta)$  zeigt eine negative Steigung und kann gut durch die Gerade F 4-29 beschrieben werden:

$$I_N/I_{oH}(\theta) = 79.0(4) - 0.53(1) \cdot \theta \quad F\ 4-29$$

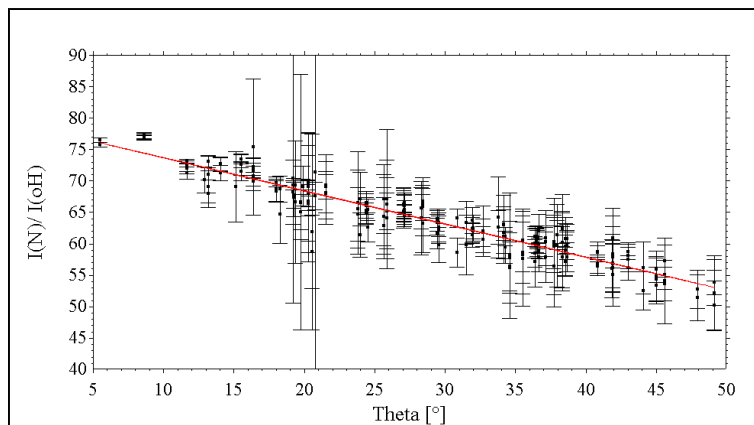


Abb. 4-24: Hauptreflexe, Standard- $\omega$ -Scans: Das Intensitätsverhältnis aus Nettointensitäten  $I_N$  und per Anpassung ermittelten  $I_{oH}$  abhängig von  $\theta$ . Die angepasste Gerade hat die Form  $I_N/I_{oH}(\theta) = 79.0(4) - 0.53(1) \cdot \theta$ . Standardabweichungen der dargestellten Punkte aus den Einzelfehlern nach F 1-1, S. 39.

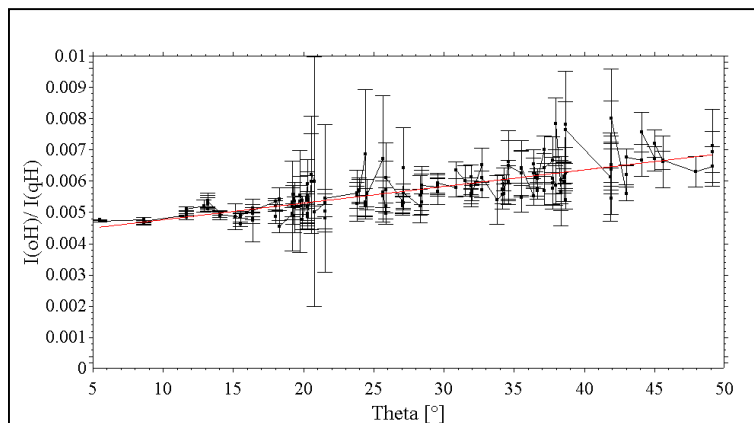


Abb. 4-25: Hauptreflexe, Vergleich der Messverfahren: Die durch Profilanpassung ermittelten Intensitätswerte  $I_{oH}$  und  $I_{qH}$ . Die positive Korrelation mit  $\theta$  ist deutlich zu erkennen. Die angepasste Gerade hat die Form:  $I_{oH}/I_{qH}(\theta) = 0.00424(9) + 5.3(3) \cdot 10^{-5} \cdot \theta$ . Standardabweichungen der dargestellten Punkte aus den Einzelfehlern nach F 1-1, S. 39.

In Abb. 4-25 ist für  $I_{oH}/I_{qH}(\theta)$  dagegen ein positive Steigung zu erkennen. Sie kann gut durch die angepasste Gerade F 4-30 beziffert werden:

$$I_{oH}/I_{qH}(\theta) = 0.00424(9) + 5.3(3) \cdot 10^{-5} \cdot \theta \quad F\ 4-30$$

Das Produkt der beiden Konstanten aus F 4-29 und F 4-30 (d.h. bei  $\theta = 0^\circ$ ) beträgt unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung (F 1-1, S. 39):  $P_{0^\circ} = 79.0(4) \cdot 0.00424(9) = 0.335(7)$ . Dieser Wert stimmt innerhalb  $3\sigma$  mit dem Wert in F 4-28 überein. Bei  $50^\circ$  werden mit F 4-29 und F 4-30 die Werte  $52.5(6)$  und  $0.0069(2)$  berechnet, woraus ein Produktwert von  $P_{50^\circ} = 0.36(1)$  resultiert. Die beiden Geraden verhalten sich zueinander also reziprok. An dieser Stelle kann daher festgehalten werden, dass sich die Effekte, die die unterschiedlichen Abhängigkeiten vom Beugungswinkel erzeugen, gegeneinander aufheben. Dieser interessante experimentelle Befund erleichterte erheblich die Bestimmung des zu Grunde liegenden Skalierungsgesetzes in Abschnitt 4.5.2. Bevor dies jedoch zur Sprache kommt, sollen zunächst die experimentellen Befunde beim Vergleich der Satellitenintensitäten vorgestellt werden.

#### 4.5.1.2 Satellitenreflexe

Wie bereits geschildert wurde, stellt die Überlappung der Satelliten- und a-Reflexe in Triplets den Hauptgrund dafür dar, dass ihre Intensitäten nicht mit Standard- $\omega$ -Scans ermittelt werden konnten. Der Grad der Überlappung stellt darüber hinaus eine Funktion des Winkels  $\alpha_{SE}$  zwischen der abzutastenden Gittergeraden und der Ewaldkugelschale dar. Es ist daher nicht einmal möglich, mit Standard- $\omega$ -Scans auch nur die Intensitäten der a-Reflexe zu bestimmen, da es im Extremfall ( $\alpha_{SE} = 0^\circ$ ) zu 100-prozentiger Überlappung kommt. Folglich können für die drei in einem Triplet überlappenden Reflexe aus Standard- $\omega$ -Scans auch keine Nettointensitäten nach F 4-26 bestimmt werden.

Man könnte sich nun auf den Standpunkt stellen, es sei legitim, auch auf die im Triplet vereinten Satelliten- und a-Reflexe ein Skalierungsgesetz anzuwenden, dass allein auf den experimentellen Beobachtungen an den Hauptreflexen beruht. Während es vernünftig erscheint, dass die aus axialen q-Scans gewonnenen integralen Intensitäten der normal-breiten a-Reflexe auf die gleiche Weise skaliert werden können wie die Haupt- und c-Reflexe, ist diese Argumentation für die untypisch ausgebildeten Satelliten nicht unmittelbar überschaubar. Daher ist es wünschenswert, auch für die Satelliten zu untersuchen, wie ihre Intensitäten miteinander skalieren, wenn sie mit den beiden verschiedenen Verfahren gewonnen wurden.

Daher wurde ein Verfahren erdacht, mit dem die gestellte Frage nach einem kleinen Umweg beantwortet werden kann. Reflextriplets, deren Hauptachsen sehr große  $\alpha_{SE}$ -Winkel mit der Ewaldkugelschale einschließen, können je nach  $\alpha_{SE}$  teilweise oder ganz auf beide Arten abgetastet werden. Da der Beugungswinkel  $\theta$  innerhalb eines solchen Triplets so stark variieren kann, dass nicht das gesamte Triplet bei stehendem Detektor per Standard- $\omega$ -Scan abgetastet werden kann, muss für die beiden verschiedenen Verfahren ein unterschiedlicher Ansatz bezüglich der Scanbreite gewählt werden. Im axialen q-Scan wird der Detektor automatisch korrekt mitgeführt, so dass ein komplettes Triplet wie bei der oben geschilderten

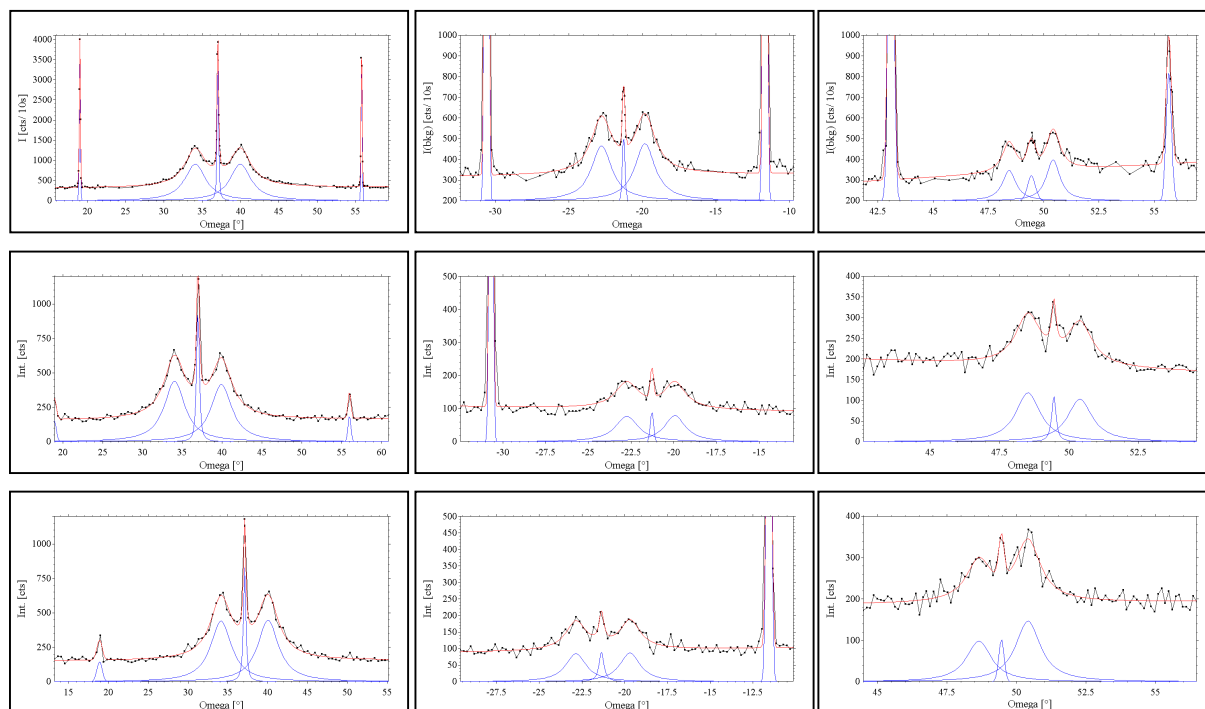


Abb. 4-26: Vergleich axialer q-Scans (**obere Reihe**) und Standard- $\omega$ -Scans (**Mitte und unten**) für die Satelliten in Tripletreflexen bei von links nach rechts steigenden Beugungswinkeln. In den q-Scans sind neben dem Triplet stets die benachbarten c-Reflexe zu sehen, in den  $\omega$ -Scans nur teilweise **Links**: Triplet um (1 1 3), Satelliten bei 6.75, a-Reflex bei 6.74 und c-Reflexe bei 7.11 °. **Mittlere Spalte**: Reflex (-1 -1 -7), Satelliten bei 13.54, a-Reflex bei 13.53 und c-Reflexe bei 13.72 °. **Rechts**: Triplet um (-10 9 -3), Satelliten bei 22.46 und 22.78, a-Reflex bei 22.62 und c-Reflexe bei 21.76 und 23.71 °.

Datensammlung in einem einzigen Scan erfasst werden kann. Im Standard- $\omega$ -Scanverfahren wurden die zwei Satelliten eines Triplets dagegen in zwei separaten Scans erfasst. Im ersten Scan wurde der Detektor im  $\theta$ -Schwerpunkt des ersten Satelliten positioniert, im zweiten Scan in demjenigen des zweiten Satelliten. Insgesamt wurden 14 Reflextripletts, also 28 Satelliten auf diese Weise untersucht.

Die Scanbreite  $\Delta\omega$  wurde für jeden Standard- $\omega$ -Scan individuell ermittelt, da aus der Diskussion in Abschnitt 3.3.7 bekannt ist, dass die durch verringerte Kohärenzlänge verbreiterten Satelliten-Scanbreiten nicht mit der CAD4-Standardfunktion für die Scanbreite eingestellt werden können. Stattdessen wurden mit F 3-15 die individuell erforderlichen Scanbreiten ermittelt und die Steuerparameter für jeden Scan entsprechend angepasst. In Abb. 4-26 sind jeweils drei Scans über das gleiche Triplet übereinandergestellt. In der oberen Reihe findet sich jeweils der axiale q-Scan, in der mittleren Reihe der im Standard- $\omega$ -Scanverfahren abgetastete linke Satellit, unten schließlich der rechte Satellit – ebenfalls aus einem Standard- $\omega$ -Scan. Nebeneinander finden sich drei verschiedene Triplets bei verschiedenen  $\theta$ .

In den Fällen, in denen ein Gittergeradenabschnitt abgetastet wurde, dessen im Schwerpunkt befindlicher a-Reflex mit HHL ( $L = 2n+1$ , z.B. (1 1 3)) indiziert ist, beugen die beiden Satelliten bei gleichem  $\theta$ , so dass sie beide gleichermaßen auch im  $\omega$ -Scan auftauchen.



Die c-Reflexe beugen bei anderen  $\theta$ , so dass sie nicht voll erfasst werden. Dieser Effekt ist bei niedrigen Beugungswinkeln deutlich ausgeprägter, da die Krümmung des vom  $\omega$ -Scan abgetasteten Kreisumfangausschnittes bei kleinen  $\theta$  viel größer ist als bei großen. Bei höheren  $\theta$  ist

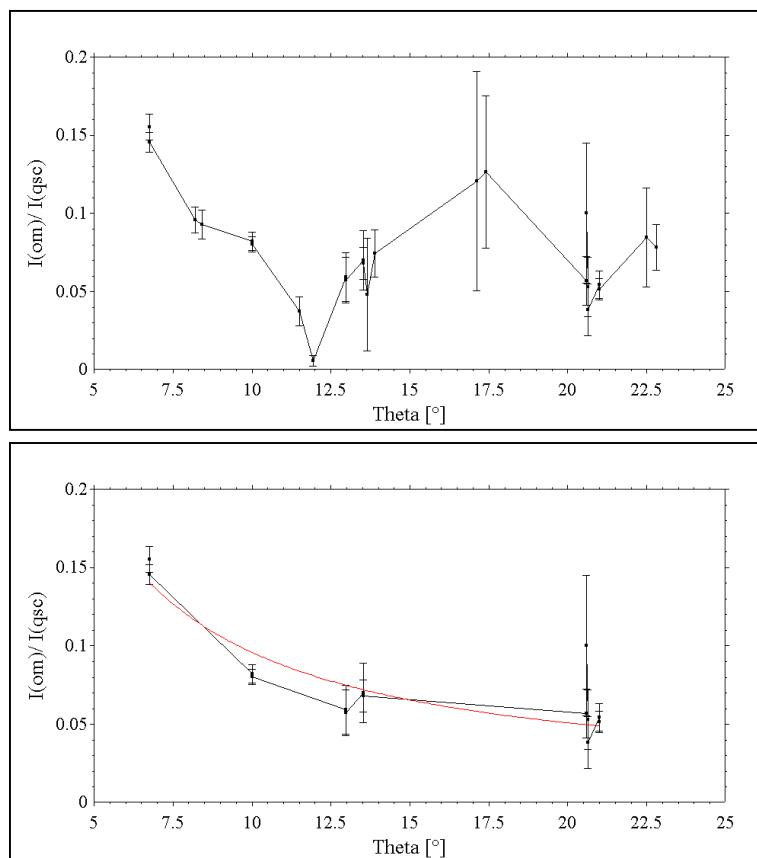


Abb. 4-27: Satelliten: Vergleich der Messverfahren. Das Intensitätsverhältnis aus den durch Profilanpassung ermittelten  $I_{oS}$  und  $I_{qS}$  abhängig von  $\theta$ .

**Oben:** Keine Korrelation erkennbar, wenn alle durchgeführten Scans berücksichtigt werden.  
**Unten:** Klare Korrelation erkennbar, wenn nur HHL-Scans berücksichtigt werden. Die angepasste Kurve hat die Form  $I_{oS}/I_{qS}(\theta) = 0.033(2)/\sin(2\theta)$ . Standardabweichungen der dargestellten Punkte aus den Einzelfehlern nach F 1-1, S. 39.

die Krümmung so gering, dass der  $\omega$ -Scan annähernd einer reziproken Geraden folgt. Folglich werden auch die c-Reflexe beobachtet. In den Fällen, in denen  $\alpha_{SE}$  deutlich von  $90^\circ$  abweicht (Abb. 4-26 rechts), ist ein Satellit

komplett ausgebildet und der zweite Satellit deutlich geschwächt. Hier zeigt sich empirisch, dass es tatsächlich notwendig ist, die Satelliten im Standard- $\omega$ -Scanverfahren in separaten Scans abzutasten.

Folgende Merkmale sind zu beobachten:

- Die Profile der Satelliten sind in allen Scans Lorentz-förmig.
- Die Profile der Satelliten sind in  $\omega$ - und axialen q-Scans gleich, die Breiten ebenfalls.
- Das Intensitätsverhältnis der zu einem Paar gehörenden Satelliten ist bei beiden Scantypen gleich, wenn man jeweils die beiden im Schwerpunkt der  $\omega$ -Scans befindlichen Satelliten vergleicht.

Nettointensitäten nach F 4-26 stehen aus den genannten Gründen auch für die  $\omega$ -Scans nicht zur Verfügung. Die Intensitäten der Satelliten können daher in beiden Fällen ausschließlich durch Profilanpassungen mit Hilfe der *least squares*-Methode gewonnen werden. Sie werden hier mit  $I_{oS}$  bezeichnet, soweit sie aus Standard- $\omega$ -Scans gewonnen wurden, bzw. mit  $I_{qS}$  für die aus axialen q-Scans. Aus ihnen können die Verhältnisse  $I_{oS}/I_{qS}(\theta)$  gebildet werden

(Abb. 4-27), die sich am besten mit den  $I_{oH}/I_{qH}(\theta)$  in Beziehung setzen lassen. Berücksichtigt man in der Darstellung für  $I_{oS}/I_{qS}(\theta)$  sämtliche durchgeführten Scans, lässt sich keine klare Korrelation erkennen (Abb. 4-27 oben). Wählt man dagegen nur die HHL-Scans aus, ist eine klare Korrelation zu sehen.

Diese Beobachtung lässt sich wie folgt interpretieren:  $\omega$ -Scans werden bei stehendem Detektor durchgeführt. Die Blendenöffnung von ca.  $1^\circ$  schneidet sämtliche Intensität ab, die bei zu großen bzw. zu kleinen Winkeln zur Beugung kommt. Nur bei den HHL-Scans kommen alle drei Reflexe im Triplet bei annähernd identischen  $\theta$  zur Beugung, so dass nur diese Scans gefahrlos sowohl als axiale q- wie Standard- $\omega$ -Scans ausgeführt werden können. Es scheint daher sinnvoll und gerechtfertigt zu sein, nur diese Scans in der weiteren Diskussion zur Skalierungsproblematik zu berücksichtigen.

Das in Abb. 4-27 unten aufgetragene Intensitätsverhältnis  $I_{oS}/I_{qS}(\theta)$  der Satelliten lässt trotz der geringen Zahl von Datenpunkten eine gekrümmte Kurve zu erkennen. Sie kann in guter Näherung durch die Funktion F 4-31 beschrieben werden.

$$I_{oS}/I_{qS}(\theta) = 0.033(2)/\sin(2\theta) \quad F\ 4-31$$

Verglichen mit dem Kurvenverlauf für das Verhältnis  $I_{oH}/I_{qH}(\theta)$  in Abb. 4-24, der linear und positiv ist, zeigen sich nicht nur quantitative, sondern auch qualitative Unterschiede.

## 4.5.2 Skalierungsgesetz

Die unterschiedlichen Verläufe der auf gleiche Weise gewonnenen Intensitätsverhältnisse  $I_{oH}/I_{qH}(\theta)$  und  $I_{oS}/I_{qS}(\theta)$  rechtfertigen die im vorherigen Abschnitt geäußerte Skepsis hinsichtlich der Übertragbarkeit der Skalierung von den Hauptreflexen auf die Satellitenreflexe. Das Hauptaugenmerk muss daher zunächst darauf gerichtet werden, zu verstehen, worauf die beobachteten Unterschiede beruhen. Gelingt es, die Unterschiede auf eine gemeinsame Gesetzmäßigkeit zurückzuführen, so kann die Frage nach der generellen Gesetzmäßigkeit für die Skalierung betrachtet werden.

### 4.5.2.1 Die Ursache für die $I_N/I_{oH}$ -Beugungswinkelabhängigkeit

Zunächst soll die Frage behandelt werden, warum die Intensitätsverhältnisse  $I_N/I_{oH}$  nicht unabhängig vom Beugungswinkel sind, sondern einen negativen linearen Trend zeigen. Dazu muss zunächst verstanden werden, mit welchen physikalischen Einheiten man es bei den Auswerteverfahren zu tun hat. Der Standard- $\omega$ -Scan wird – abgesehen von einem ganzzahligen Faktor, der zur Angleichung der Messstatistik verwendet wird – unabhängig vom Beugungswinkel mit konstanter Winkelgeschwindigkeit durchgeführt. Ist die minimale Scanbreite über den gesamten Reflex von Untergrund zu Untergrund gegeben, gewährleistet

diese Messmethode, dass der gleiche reziproke Gitterpunkt bei einer Variation der benutzerdefinierten Scanbreite immer die gleiche Zeit beim Durchschreiten der Ewaldkugelschale verbringt<sup>69</sup>.

Die so gewonnenen Messdaten werden vom CAD4-Steuerprogramm auf zwei unterschiedliche Weisen in der Messdatei abgelegt, wenn das 10-zeilige Ausgabeformat gewählt wird. In der ersten von zehn Zeilen steht die Summe der insgesamt gezählten Ereignisse (Bruttointensität in [counts]), sowie die Summen der links und rechts vom Reflex im Untergrund gezählten Ereignisse. Als Untergrund werden dabei das erste und das letzte Sechstel im Scan betrachtet. Diese drei Angaben werden in F 4-26 und F 4-27 zur Bestimmung der Nettointensität und ihrer Standardabweichung verwendet. Daneben werden die gezählten Ereignisse in 96 so genannten *dumps* in den Zeilen 3 bis 10 der zehnzeiligen Einträge abgelegt, d.h. nach jeweils 1/96stel der gesamten Scanbreite wird die im letzten 1/96stel gezählte Summe von Ereignissen abgespeichert.

Die 96 *dumps* wurden in Kombination mit den aus F 3-20 (S. 147, Messparameter:  $d\text{OmA} = 0.8$ ,  $d\text{OmB} = 0.34$ ) leicht zu berechnenden Scanbreiten  $\Delta\omega_{\text{Scan}}$  verwendet, um die einer Schrittmessung ähnlichen Abbildungen zu erstellen, die in Abschnitt 4.5.1.1 für die Ermittlung der integralen Intensitäten  $I_{\text{oH}}$  aus *least squares*-Analysen vorgestellt wurden. Die Summe der ersten 16 *dumps* entspricht in F 4-26 und F 4-27 dem Untergrund links, die Summe der letzten 16 *dumps* dem Untergrund rechts und die Gesamtsumme der 96 *dumps* der Bruttointensität. Diese Gegenüberstellung macht sofort deutlich, dass zur Ermittlung der  $I_{\text{N}}$  nach F 4-26 und F 4-27 eine dimensionslose Abszisse zugrunde gelegt wird, bei der Ermittlung der  $I_{\text{oH}}$  dagegen eine Abszisse der Dimension  $[\text{°}\omega]$ ! Entsprechend ist das aus ihnen ermittelte Verhältnis nicht dimensionslos, sondern hat die Dimension  $[1/\text{°}\omega]$ .

In Abb. 4-28 ist folgerichtig in Ergänzung zur sonst identischen Abb. 4-24 neben

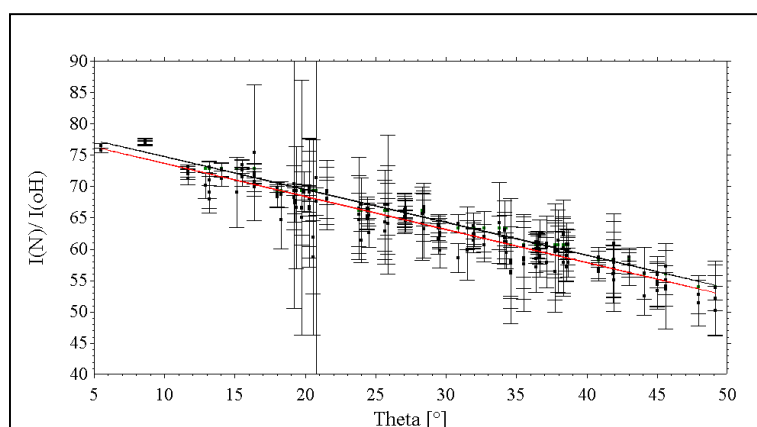


Abb. 4-28: Abb. 4-24, ergänzt um die Größe  $96/\Delta\omega_{\text{Scan}}$ . Die Datenpunkte der neuen Größe überlagern fast vollständig mit den Datenpunkten für  $I_{\text{N}}/I_{\text{oH}}$  bzw. deren Fehlerbalken. Sie liegen im Durchschnitt geringfügig höher als letztere, was durch die angepasste, hier obere Gerade  $96/\Delta\omega_{\text{Scan}}(\theta) = 80.0(1) - 0.524(5) \cdot \theta$  deutlich wird.

<sup>69</sup> Bei unterschiedlichen Beugungswinkeln gilt das nicht. Dies wird durch den Lorentzfaktor bei der Datenreduktion korri-

$I_N/I_{oH}(\theta)$  für jeden Datenpunkt die Größe  $96/\Delta\omega_{\text{Scan}}(\theta)$  aufgetragen. Die Anpassung einer Geraden an die Daten führt zu F 4-32:

$$96/\Delta\omega_{\text{Scan}}(\theta) = 80.0(1) - 0.524(5)*\theta \quad F\ 4-32$$

Die Steigung der beiden angepassten Geraden F 4-32 und F 4-29 ist innerhalb einer Standardabweichung identisch, die Konstanten stimmen innerhalb  $2\sigma$  überein. Unter Berücksichtigung der physikalischen Einheiten lassen sich daher die beiden Größen  $I_N$  und  $I_{oH}$  wie folgt aufeinander skalieren:

$$I_N \approx I_{oH,\text{korrigiert}} = I_{oH} * 96/\Delta\omega_{\text{Scan}} \quad F\ 4-33$$

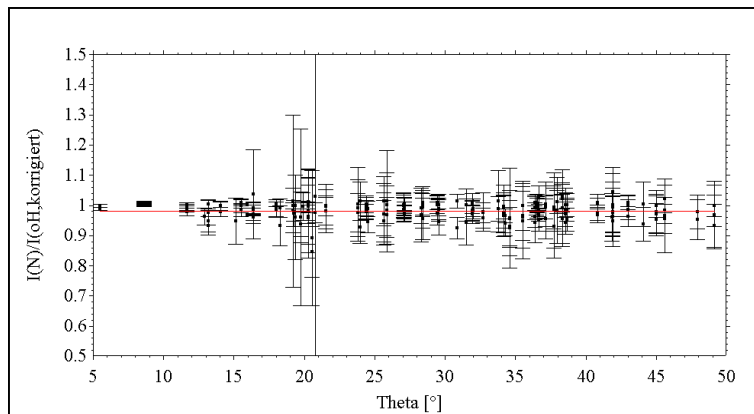


Abb. 4-29: Intensitätsverhältnis  $I_N/I_{oH,\text{korrigiert}}$ . Die Konstante hat den Wert 0.982(2).

In Abb. 4-29 ist das Verhältnis  $I_N/I_{oH,\text{korrigiert}}$  abhängig von  $\theta$  aufgetragen. Wie durch F 4-33 zu erwarten war, ist die Korrelation nun annähernd konstant nahe dem Wert 1. Die eingezeichnete, durch *least squares*-Anpassung ermittelte Konstante hat den Wert 0.982(2). Sie liegt damit signifikant unterhalb des

erwarteten Wertes 1 und deutet auf einen systematischen Fehler von ca. 2 % bei der Ermittlung von  $I_{oH}$  oder  $I_N$  hin. Einen Hinweis auf die Quelle des systematischen Fehlers liefert die Anpassung einer Geraden statt einer Konstanten an die gleichen Daten in Abb. 4-29. Sie hat die Form  $I_N/I_{oH,\text{korrigiert}}(\theta) = 0.988(5) - 0.0002(2)*\theta$ . Bei  $\theta = 0^\circ$  liegt der Wert innerhalb  $3\sigma$  des erwarteten Wertes 1. Mit steigendem Beugungswinkel wird die Übereinstimmung schlechter.

Dieses Verhalten lässt sich verstehen, wenn man annimmt, dass der Scanbereich etwas zu schmal gewählt wurde, um die Integration nach F 4-26 korrekt durchführen zu können. Während die Richtigkeit der Bestimmung integraler Intensitäten durch eine Verfeinerung von der Qualität der Profilbeschreibung abhängt, die im vorliegenden Falle als sehr gut bezeichnet werden darf, führt die Summation nach F 4-26 zu einer systematischen Unterschätzung der integralen Intensitäten, wenn der Scanbereich nur einen Bruchteil zu schmal gewählt ist. Die Beugungswinkelabhängigkeit der Abweichung vom Wert 1 korreliert darüber hinaus gut mit der weiter oben festgestellten Tatsache, dass der Scanbereich durch die im CAD4-Programm

verwendete, nicht ganz korrekte Funktion F 3-20 (S. 147) mit steigendem  $\theta$  zunehmend zu schmal gewählt wird.

Andererseits liefert die graphische Inspektion der Diagramme keinen klaren Anhaltspunkt für diese Hypothese. Soweit das mit dem Auge zu beurteilen ist, liegen in allen kontrollierten Diagrammen jeweils die ersten und die letzten 16 Datenpunkte im Untergrund, so dass der Untergrundabzug nach F 4-26 nicht in Frage gestellt ist. Die Frage nach der Ursache der systematischen Abweichung von 2 % kann daher nicht eindeutig geklärt werden.

#### 4.5.2.2 Die Ursache für die Beugungswinkelabhängigkeit der Verhältnisse $I_{oH}/I_{qH}$ und $I_{oS}/I_{qS}$

Die Betrachtung der physikalischen Einheiten ist auch für diese Problematik der Schlüssel zum Verständnis der Ursachen für die Beugungswinkelabhängigkeiten. Im Falle der Hauptreflexe (Abb. 4-25) ist ein positiver Trend zu erkennen, der nach den zuvor vorgestellten Überlegungen die Wirkung des im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Trends aufhebt. Es ist daher zu erwarten dass auch die Intensitäten  $I_{oH}$  und  $I_{qH}$  durch eine einfache Beziehung aufeinander skaliert werden können.

Die zuletzt behandelten Größen  $I_N$  und  $I_{oH}$  wurden aus Diagrammen gewonnen, die zwar die gleiche Ordinate haben, aber nicht die gleiche Abszisse. Die Größen  $I_{oH}$  und  $I_{qH}$  bzw.  $I_{oS}$  und  $I_{qS}$  haben dagegen zwar die gleiche Abszisse, die jeweils in  $[\omega]$  gegeben ist, aber nicht die gleiche Ordinate. Hier muss die Skalierung der respektiven Größen daher ansetzen.

Für die in den Diagrammen in Abb. 4-21 (S. 207) und Abb. 4-26 (S. 212) beispielhaft gezeigten Schritintensitäten seien an dieser Stelle in Anlehnung an die Größen  $I_{oH}$  und  $I_{qH}$  bzw.  $I_{oS}$  und  $I_{qS}$  die Bezeichnungen  $y_{oH}$  und  $y_{qH}$  bzw.  $y_{oS}$  und  $y_{qS}$  eingeführt. Die Schrittweiten in den Diagrammen für  $y_{oH}(\omega)$  und  $y_{qH}(\omega)$  bzw.  $y_{oS}(\omega)$  und  $y_{qS}(\omega)$  sind zwar sehr unterschiedlich. Doch stört dies nicht weiter, da die eigentlich interessierenden Intensitäten  $I_{oH}$  und  $I_{qH}$  bzw.  $I_{oS}$  und  $I_{qS}$  integrale Größen sind, die unabhängig von den Schrittweiten extrahiert werden können<sup>70</sup>. Die Skalierung beruht folglich auf der Beziehung zwischen den für die Messpunkte gewählten Messzeiten. Sie werden hier im Falle der Hauptreflexe mit  $t_{oH}$  für die Schrittmesszeiten in den  $\omega$ -Scans bezeichnet und mit  $t_{qH}$  für diejenigen der axialen q-Scans. Für die Satelliten heißen die entsprechenden Größen  $t_{oS}$  und  $t_{qS}$ .

Die in den q-Scans verwendeten Werte  $t_{qH}$  und  $t_{qS}$  betragen 10 s. Die entsprechenden Größen  $t_{oH}$  und  $t_{oS}$  müssen dagegen für jeden  $\omega$ -Scan individuell bestimmt werden. Der überstrichene, aus F 3-20 berechnete Winkelbereich  $\Delta\omega_{\text{Scan}}$  ist hierfür in 96 Schritte zu zerlegen.

<sup>70</sup> Das setzt natürlich voraus, dass genügend Schritte zur Verfügung stehen, um eine sinnvolle Profilanpassung vorzunehmen. Erfahrungen aus der Rietveldanalyse zeigen, dass über eine Halbhöhenbreite FWHM 3 bis 5 Schritte in der Regel ausreichen. Mehr Schritte führen auf der anderen Seite zu seriellen Korrelationen und in der Folge zu zu geringen Standardabweichungen, während die integralen Intensitäten davon unberührt bleiben (vgl. HILL, 1995).

Zwar werden die  $\omega$ -Scans als kontinuierliche Messungen ausgeführt, aber die in den 96 *dumps* abgelegten Werte können als integrale Werte über jeweils ein  $\Delta\omega_{\text{Schritt}} = \Delta\omega_{\text{Scan}}/96$  wie Schrittintensitäten behandelt werden<sup>71</sup>. Die pro Schritt entfallende Messzeit  $t_0$  beträgt mit der beim  $\omega$ -Scan verwendeten Winkelgeschwindigkeit  $v_{\omega\text{-Scan}} [^\circ/\text{s}]$  bezogen auf den beim Scan überstrichenen Bereich  $\Delta\omega_{\text{Scan}}$  folglich:

$$t_0[\text{s}] = \Delta\omega_{\text{Scan}}/(v_{\omega\text{-Scan}}*96) \quad \text{wobei } t_0 = t_{0H} \text{ bzw. } = t_{0S} \quad F\ 4-34$$

Die Schrittintensitäten aus beiden Scantypen sollten sich nun zueinander verhalten wie die zugehörigen Schrittmesszeiten, d.h.  $I_0/I_q = t_0/t_q$ , wobei wahlweise der Index H bzw. S für die Hauptreflexe bzw. Satelliten zu ergänzen ist. Daher sollte gelten:

$$I_0 \approx I_{q,\text{korr}} = I_q*t_0/t_q = I_q*\Delta\omega_{\text{Scan}}/(v_{\omega\text{-Scan}}*96*t_q) \quad F\ 4-35$$

Wendet man die Korrektur auf die Intensitäten  $I_{qH}$  an und trägt anschließend das Verhältnis  $I_{0H}/I_{qH,\text{korr}}$  abhängig von  $\theta$  auf, erhält man Abb. 4-30. Die Anpassung einer Kon-

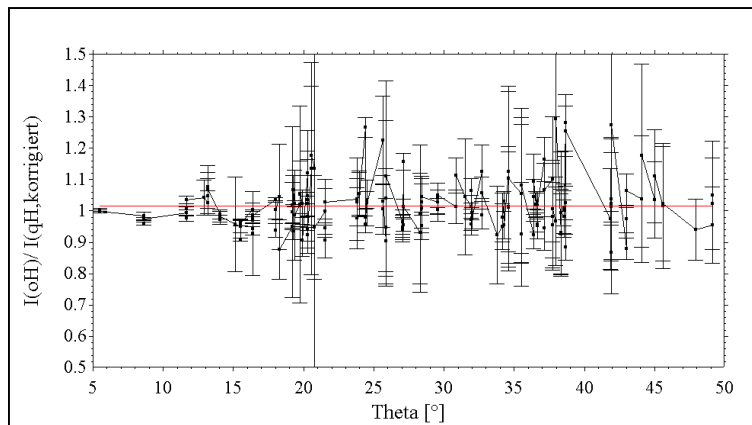


Abb. 4-30: Das Verhältnis  $I_{0H}/I_{qH,\text{korr}}$  abhängig von  $\theta$ . Die angepasste Konstante hat den Wert 1.016(6). Die Korrektur nach F 4-35 führt also innerhalb  $3\sigma$  zur Übereinstimmung von  $I_{0H}$  und  $I_{qH}$ .

stante liefert den Wert  $I_{0H}/I_{qH,\text{korr}} = 1.016(6)$  und stimmt somit innerhalb von 3 Standardabweichungen mit dem erwarteten Wert 1 überein.

Die Skalierung in F 4-35 sollte in gleicher Weise für auch für die Satelliten gelten, denn prinzipiell wurden die Satelliten-Scans in gleicher Weise durchgeführt wie diejenigen über die

Hauptreflexe. Einzig die erforderlichen Scanbreiten unterscheiden sich für unterschiedlichen Reflexklassen erheblich. Da für die Triplets keine Nettointensitäten gebildet werden können, ist die grundsätzliche Gleichartigkeit der erforderlichen Skalierung auch nur in diesem Teilskalierungsschritt zu untersuchen. Folglich wurden auch für die aus den axialen q-Scans extrahierten Intensitäten  $I_{qS}$  korrigierte Werte  $I_{qS,\text{korr}}$  ermittelt.

Das Verhältnis  $I_{0S}/I_{qS,\text{korr}}(\theta)$  wurde anschließend in Abb. 4-31 aufgetragen. Die Anpassung einer Konstante führt zum Wert  $I_{0S}/I_{qS,\text{korr}} = 1.0(1)$ . Die hohe Standardabweichung

<sup>71</sup> Hierbei ist lediglich zu beachten, dass normalerweise bei der Durchführung von Schrittmessungen bei  $n$  Schritten  $n+1$  Messpunkte vorliegen, bei der in Schritte zerlegten kontinuierlichen Messung dagegen bei  $n$  Schritten auch nur  $n$  Messpunkte. Die Positionen der Schritte müssen statt auf den Anfangs- oder Endpunkt eines Schrittes auf dessen Schwerpunkt gesetzt werden, d.h. die Messpositionen mit dem Index  $i$  liegen bei  $\omega_i = \omega_{\text{Scanstart}} + (i-1/2)*\Delta\omega_{\text{Scan}}/96$

beruht darauf, dass die berechneten Verhältnisse tatsächlich relativ stark um den Wert 1 streuen, wie in Abb. 4-31 zu sehen ist. Wenn man allerdings bedenkt, dass die Satellitenintensitäten im Allgemeinen sehr klein sind und systematische Fehler vor allem bei der Messung der Satelliten mit  $\omega$ -Scans nicht ausgeschlossen werden können, bestätigt dieses Ergebnis immerhin – wenn auch mit einer gewissen Unsicherheit –, dass beide Reflexklassen, normale Reflexe und verbreiterte Satelliten, auf die gleiche Weise skaliert werden können.

#### 4.5.2.3 Das Skalierungsgesetz für Daten aus axiale $q$ -Scans

Die integralen Intensitäten aus axialen  $q$ -Scans können gemäß den Ausführungen in den vorangegangenen Abschnitten auf die Nettointensitäten aus Standard- $\omega$ -Scans skaliert werden. Fasst man F 4-33 und F 4-35 zusammen, indem man F 4-35 in F 4-33 einsetzt und betrachtet nun statt  $I_{0H}$  allgemein  $I_0$  (durch Profilanpassung aus  $\omega$ -Scans extrahierte integrale Intensitäten), dann gilt:

$$I_N = I_q \cdot t_0 / t_q \cdot 96 / \Delta\omega_{\text{Scan}} = I_q / (v_{\omega\text{-Scan}} \cdot t_q) \quad F\ 4-36$$

Da  $v_{\omega\text{-Scan}}$  und  $t_q$  während der hier durchgeführten Datensammlung Konstanten waren ( $v_{\omega\text{-Scan}} = 16.48 \text{ }^\circ/\text{min} = 0.274\bar{6} \text{ }^\circ/\text{s}$  und  $t_q = 10 \text{ s}$ ), resultiert eine Skalierung der durch axiale  $q$ -Scans gewonnenen, integralen Intensitäten  $I_q$  durch eine konstanten Faktor:

$$I_N = 0.364 \cdot I_q \quad F\ 4-37$$

Die Konstante hat die Dimension  $[1/^\circ]$ . Sie wird hier mit einer Genauigkeit von drei Nachkommastellen angegeben, da dies die Genauigkeit des experimentell ermittelten Wertes ist: In Abb. 4-23 (S. 209) wurden die Intensitätsverhältnisse der beiden für die Hauptreflexe experimentell gleichermaßen zugänglichen Größen Nettointensität  $I_N$  und integrale Intensität aus axialen  $q$ -Scans  $I_{qH}$  abhängig von  $\theta$  präsentiert. Dabei zeigte sich ebenfalls unabhängig

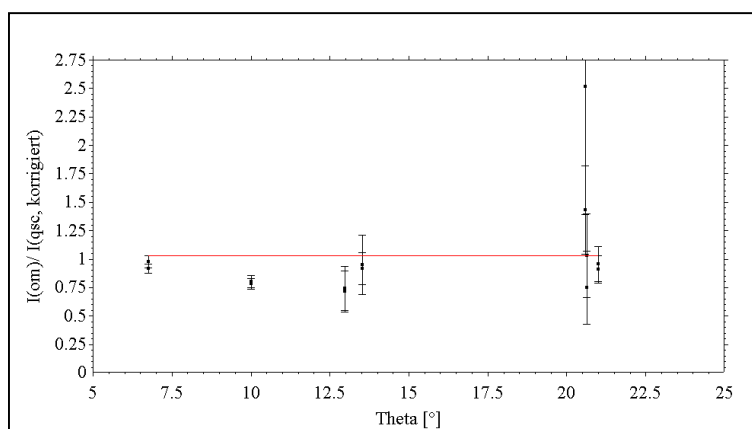


Abb. 4-31: Satelliten:  $I_{\text{os}}/I_{\text{qs,korrigiert}}(\theta)$ . Alle Werte liegen innerhalb von 2 bis  $3\sigma$  bei 1. Die angepasste Konstante hat den Wert 1.0(1).

von  $\theta$  ein konstantes Verhältnis. Die Anpassung einer Konstanten lieferte gemäß F 4-28 den Wert  $I_N/I_{qH} = 0.360(2)$ , der nur ca. 1 % unter dem in F 4-37 gefundenen Wert liegt und innerhalb von  $2\sigma$  mit diesem übereinstimmt.

Abschließend kann daher

mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass das in

F 4-36 und F 4-37 angegebene einfache Skalierungsgesetz die Daten aus den unterschiedlichen Scantypen korrekt skaliert.

#### 4.5.2.4 Konsequenzen aus dem Skalierungsgesetz

Da die q-Scan-Daten mit einem konstanten Faktor auf die Daten aus Standard- $\omega$ -Scans skaliert werden müssen, unterliegen die aus axialen q-Scans gewonnenen Daten derselben Lorentzkorrektur wie die Standarddaten. Sie muss daher auf die skalierten q-Scan-Daten ebenso angewendet werden wie auf die Standarddaten, um die für die Strukturanalyse erforderlichen integrierten Intensitäten zu berechnen, die zum Quadrat der Struktur Faktoren direkt proportional sind.

Dieser Befund war nicht von vorneherein klar: Axiale q-Scans tasten das reziproke Gitter entlang Gittergeraden ab. Die Skalierung der so gewonnenen Daten auf solche aus Standard- $\omega$ -Scans gelang nur, indem die Abszisse, die beim Scan durch reziproke Größen definiert ist, durch die damit korrespondierenden  $\omega$ -Werte ersetzt wurde. Diese Maßnahme war notwendig, um beide Scantypen im gleichen Achsensystem vergleichen zu können.

Es stellt sich daher die Frage, wie groß die integralen Intensitäten aus axialen q-Scans sind, wenn man auf den Austausch der Achsen verzichtet. Da man entlang reziproker Gittergeraden misst, wäre z.B. zu prüfen, ob die Lorentzkorrektur für solche Daten entfällt. Dazu ist eine exakte Betrachtung notwendig, wie ein reziproker Gitterabschnitt die Ewaldkugelschale durchschreitet. Bei Standard- $\omega$ -Scans wird der Gitterpunkt mit konstanter Winkelgeschwindigkeit  $\omega_v$  durch die Ewaldkugelschale geführt. Die Dauer, die der Punkt in Beugungsstellung verbringt, ist proportional zur Normalgeschwindigkeit  $v_N$  des reziproken Gitterpunktes. Die Normalenrichtung zeigt dabei vom Durchtrittspunkt auf der Ewaldkugelschale auf den Mittelpunkt der Ewaldkugel. Die Geschwindigkeit  $v$  des reziproken Gitterpunktes ist tangential zum  $\omega$ -Kreis am größten, wobei  $v = \omega_v \cdot |\mathbf{r}^*|$ . Zwischen  $\mathbf{v}$  und  $\mathbf{v}_N$  besteht der Winkel  $\theta$  und für  $v_N$  gilt:  $v_N = \omega_v \cdot |\mathbf{r}^*| \cdot \cos\theta$ . Mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung wird daraus  $v_N = \omega/\lambda \cdot 2\sin\theta \cdot \cos\theta$ . Als Lorentzfaktor  $L$  wird der reziproke  $\theta$ -abhängige Term  $1/(2\sin\theta \cdot \cos\theta)$  bezeichnet, der auch als  $L = 1/\sin 2\theta$  geschrieben werden kann.

Tastet man nun wie in axialen q-Scans Reflexe entlang reziproker Gittergeraden ab, so variiert die Winkelgeschwindigkeit von Reflex zu Reflex. Bei konstanter Messzeit/Strecke und gleich großen Strecken bezüglich reziproker Einheiten genügt es, den Winkel  $\Delta\omega_{\text{Scan}}$  zu berechnen, der bei der Vermessung einer gegebenen Strecke  $s$  (in  $[1/\text{\AA}]$ ) überstrichen wird, um die Winkelgeschwindigkeit zu definieren. Die Strecke  $s$  ist dabei so definiert, dass sie tangential am  $\omega$ -Kreis anliegt, d.h. es handelt sich um die zum Vektor  $\mathbf{r}^*$  (Ursprungsvektor zum reziproken Gitterpunkt) senkrechte Komponente des abzutastenden Gitterabschnittes. Bei gegebenem  $s$  beträgt der erforderliche Winkel  $\Delta\omega_{\text{Scan}}$ :



$$\Delta\omega_{Scan} = 2 \cdot \arctan\left(\frac{s}{2|\mathbf{r}^*|}\right) = 2 \cdot \arctan\left(\frac{s}{4 \cdot \sin\theta/\lambda}\right) \quad F\ 4-38$$

Dieses Ergebnis weicht von F 3-15 in Abschnitt 3.3.5 im dort untersuchten  $\theta$ -Bereich von 5 bis 50 ° um maximal 0.7 % ab, so dass die dort für den Zweck der Bestimmung der reziproken Gitterstäbchenlänge vorgenommene Näherung durchaus legitim war. Im aktuellen Zusammenhang ist jedoch die Frage bedeutender, ob die in F 4-38 angegebene Abhängigkeit den oben genannten üblichen Lorentzfaktor kompensiert. Die Winkelgeschwindigkeit  $\omega_v$  kann nun für jeden Scan individuell berechnet werden:  $\omega_v = \Delta\omega_{Scan}/\Delta t_{Scan}$ . Für den Fall, dass  $s$  bei jedem Scan konstant ist, ist auch  $\Delta t_{Scan}$  definitionsgemäß konstant und kann daher = 1 gesetzt werden. Die Normalengeschwindigkeit ist daher wieder  $v_N = \omega_v \cdot |\mathbf{r}^*| \cdot \cos\theta$ , wobei  $\omega_v$  jetzt keine Konstante ist. Setzt man F 4-38 ergänzt um den Faktor  $1/\Delta t$  ein, dann gilt:


$$v_N = 2 \cdot \arctan\left(\frac{s \cdot \lambda}{4 \cdot \sin\theta}\right) / (\Delta t_{Scan} \cdot \lambda \cdot \sin 2\theta) \quad F\ 4-39$$

Diese Funktion ist nicht identisch mit der üblichen Lorentzkorrektur bzw. der oben angegebenen Abhängigkeit für  $v_N$ . Darüber hinaus ist sie nur für gleich große Strecken  $s$  recht einfach. Da die in einem axialen q-Scan abgetastete Gerade im reziproken Raum jedoch im Allgemeinen gegenüber  $s$  eine beliebige Neigung haben kann, variiert auch  $s$  entsprechend. In diesem Fall ist die Lorentzkorrektur keine einfache, allmählich variierende Funktion mehr. Eine allgemeine Lorentzkorrektur für axiale q-Scans abzuleiten, ist daher eine Aufgabe, die nicht in den Rahmen dieser Arbeit gehört. Abgesehen davon konnte sie hier durch den einfachen Austausch der Abszissen völlig umgangen werden und erscheint daher im vorliegenden Zusammenhang als unnötig.

## 4.6 Ausgabe der Daten mit Lp-Korrektur und Skalierung

Die Verfeinerungen sind durchgeführt und nachbearbeitet und die Gesetzmäßigkeit zur Skalierung der axialen q-Scan-Daten auf die Daten aus Standard- $\omega$ -Scans ist gefunden. Nun besteht die Notwendigkeit, die interessierenden Daten in standardisierter Form zur Weiterverarbeitung in Strukturanalyseprogrammen vorzubereiten. GKLS verwaltet sämtliche zu einem Diagramm gehörenden Parameter in einer Zeile der sogenannten Diagrammtabelle. Dies umfasst sowohl die Diagrammdarstellungs-spezifischen Parameter wie z.B. Darstellungsbereiche, Beschriftungen und Formatierungen als auch die Modellfunktion der assoziierten Verfeinerung mit den zugehörigen verfeinerten Parametern und den benutzerdefinierten Darstellungsoptionen.

Die Tabelle enthält zwar ausschließlich ASCII-Zeichen, ist vom Benutzer einsehbar und lässt sich in andere Tabellenkalkulationsprogramme kopieren. Um jedoch die gewünschten Informationen herauszufiltern und dies gegebenenfalls in formatierter Form zu tun, wären auf dieser Basis sehr umfangreiche Operationen durchzuführen. Daher wurde ein Modul in das Programm integriert, mit dem die gewünschten Informationen in benutzerdefinierter Form zusammengestellt und in eine normale GKLS-Tabelle oder eine ASCII-Datei exportiert werden können. Im vorliegenden Falle wurde stets die Option verwendet, eine GKLS-Tabelle zu erstellen, da die exportierten Daten somit stets mit den Quelldaten zusammen in einer Datei abgespeichert werden konnten und es außerdem problemlos möglich ist, eine GKLS-Tabelle oder Teile davon anschließend in eine ASCII-Datei zu speichern.

Der Datenexport erfolgt direkt aus der Diagrammansicht heraus. Durch Drücken der F8-Taste oder des Schalters  öffnet sich in der Diagrammansicht ein Editorfeld. Es enthält eine ausführliche Erläuterung, wie das Exportmodul zu verwenden ist. Beim Öffnen des Moduls analysiert GKLS die Diagrammtabelle und stellt eine Liste der verfügbaren Parameternamen zusammen, die am Ende des Textes aufgeführt wird. Danach folgt eine Zeile mit der Steuerzeichenfolge ##, die nicht entfernt oder verändert werden darf, denn die eigentlichen Exportanweisungen schreiben Benutzer in das selbe Textfeld unterhalb dieser Steuerzeile! GKLS interpretiert den Text, der sich hier befindet, als benutzerdefinierte Exportanweisungen.

Details zu den erlaubten Anweisungen und ihren Formaten sind dem erwähnten Text zu entnehmen. Hier sollen nur die Anweisungen angeführt werden, die zum Export der gewünschten Daten verwendet wurden. Die von GKLS, aus allen in der Diagrammtabelle gefundenen Modellen, entnommenen Parameternamen umfassen neben dem eigentlichen Parametern auch deren Standardabweichungen. Ein solches Paar ist z.B. (1)A\_P und esd(1)A\_P. Über diese Bezeichner können die Parameter bzw. ihre Standardabweichungen im benutzerdefinierten Anweisungsblock referenziert werden. Eine speziell für die Ausgabe der Daten entworfene Funktion ermöglicht es Benutzern, die Stellenzahl der ausgegebenen Größen auf eine gewünschte Anzahl signifikanter Stellen zu begrenzen. Wenn z.B. die dritte Nachkommastelle der Standardabweichung des Reflexbreitenparameters von Null verschieden ist, ist es sinnvoll, die Ausgabe des Reflexbreitenparameters auf die dritte oder mindestens die vierte Nachkommastelle zu begrenzen. Die Funktion ist wie folgt im Fließtext zu verwenden:

=ZahlUndEsd(*Wert*;esd*Wert*;Option1;Option2)

Gültige *Werte* sind die oben genannten Bezeichner aus der von GKLS ermittelten Liste oder ein gültiger Fließkommawert. *Option1* kann ein positiver, ganzzahliger Wert sein. Sie gibt die Zahl der Stellen aus der Standardabweichung an, die als signifikant betrachtet werden

sollen. Wäre *Option1* = 2, dann würden im obigen Beispiel vier Nachkommastellen für den Reflexbreitenparameter und seine Standardabweichungen ausgegeben. *Option2* kann die Werte 0 bis 5 annehmen und entscheidet, wie die Werte ausgegeben werden. Ist *Option2* = 0 gibt die Funktion den Wert und dahinter in Klammern seine Standardabweichung aus. Bei 1 erfolgt nur die Ausgabe des Wertes, bei 2 nur die Ausgabe der Standardabweichung. Die Optionen 3 bis 5 bewirken die 0 bis 2 entsprechenden Ausgaben im wissenschaftlichen Format. Ein Beispiel: =ZahlUndEsd(0.2537453021,0.0043790123,2,0) liefert das Ergebnis 0.2537(44).

Unter Verwendung des beschriebenen Exportmoduls wurden sowohl die Intensitäten der zuletzt beschriebenen Skalierungsreflexe der weiteren Verarbeitung zugänglich gemacht als auch die aus den Profilanpassungen ermittelten Daten der axialen q-Scans. Letztere sollen etwas eingehender beschrieben werden, da zum einen die Berücksichtigung der Skalierung und der Lorentz-Polarisationskorrektur gezeigt werden soll, zum anderen eine weitere abschließende Korrektur darauf aufbaut. Dabei handelt es sich um die im nachfolgenden Abschnitt beschriebene zeitabhängig Korrektur.

Das Exportmodul muss für jeden der drei Reflexe im Triplet folgende Informationen zur weiteren Verarbeitung in Strukturanalyse- und anderen Programmen zur Verfügung stellen: Die Indizes, die integrierten Intensitäten, deren Standardabweichungen und den Messzeitpunkt  $t_M$ . Jede Größe muss dabei speziellen Anforderungen genügen, wie folgt:

Die Indizes müssen für die Satelliten rational oder mehr als dreidimensional sein. Im vorliegenden Fall wurden dreidimensionale, rationale Indizes ausgegeben, da die Dimension der Modulation noch nicht abschließend geklärt war. Aus den rationalen Indizes können jederzeit mehrdimensionale Indizes generiert werden, wenn man den q-Vektor entsprechend definiert. Die Werte für die Indizes konnten nicht direkt der Verfeinerung entnommen werden, da die  $\omega$ -Werte auf der Abszisse aufgetragen waren. Je nach Richtung, in der der entsprechende reziproke Gittergeradenabschnitt abgetastet wurde, muss der linke Satellit mit  $\mathbf{H}+\mathbf{q}$  oder  $\mathbf{H}+\mathbf{q}$  indiziert werden, der rechte entsprechend umgekehrt. Da die Indizes nicht direkt der Verfeinerung entnommen werden können, wurden sie durch Referenzen auf diejenigen rationalen Indizes in der Datentabelle ermittelt, die dem erwarteten Maximum am nächsten lagen. Für den 1. Satelliten wurde daher das rationale HKL-Tripel bei Messpunkt 10 mit der Referenz ([S-4;Z9] [S-3;Z9] [S-2;Z9]) ausgelesen, für den a-Reflex die entsprechenden Werte in Z17 und für den 2. Satelliten in Z25.

Die integrierten Intensitäten müssen während des Exports aus den in den Verfeinerungen ermittelten Parametern (1)A\_P, (2)A\_P bzw. (3)A\_P berechnet werden. Dabei muss sowohl das Skalierungsgesetz F 4-37 berücksichtigt werden als auch die bei der Datenreduktion

übliche Lorentz-Polarisationskorrektur, d.h. der Lp-Faktor. Der Lp-Faktor ist das Produkt aus dem Lorentzfaktor L und dem Polarisationfaktor p:

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad F\ 4-40$$

Der Polarisationfaktor ist abhängig von der relativen Orientierung zwischen den beugenden Netzebenen des Monochromators M und des untersuchten Kristalls K. Im vorliegenden Fall besteht zwischen beiden ein Winkel von 90 °. Dafür gilt nach KRISCHNER (1990):

$$p = \frac{\cos^2 2\theta_M + \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_M} \quad F\ 4-41$$

$2\theta_M$  ist der Beugungswinkel des Monochromators. Folglich ist

$$Lp = \frac{\cos^2 2\theta_M + \cos^2 2\theta}{(1 + \cos^2 2\theta_M) \cdot \sin 2\theta} \quad F\ 4-42$$

Die Konstante  $\cos^2 2\theta_M$  beträgt 0.95576. Der Glanzwinkel  $\theta$  wird aus der Tabelle mit den Schrittintensitäten gelesen, indem er als Zellvariable in der Funktion referenziert wird. Damit lautet die im Exportmodul eingesetzte Funktion zur Ermittlung der integrierten Intensitäten  $I_{\text{int}}$  aus den verfeinerten integralen Intensitäten  $I_{\text{verf}}$  unter Berücksichtigung des Skalierungsfaktors  $S = 0.3641$ :

$$I_{\text{int}} = \frac{I_{\text{verf}} \cdot S}{Lp} = I_{\text{verf}} \cdot 0.3641 \cdot \frac{1.95576 \cdot \sin 2\theta}{0.95576 + \cos^2 2\theta} \quad F\ 4-43$$

Für die verfeinerten Intensitäten  $I_{\text{verf}}$  des 1. Satelliten, des a-Reflexes bzw. des 2. Satelliten wurden die verfeinerten Parameter (1)A\_P, (2)A\_P bzw. (3)A\_P eingesetzt. Die Standardabweichungen für die integrierten Intensitäten  $\text{esd}(I_{\text{int}})$  wurden wie folgt aus den in der Verfeinerung bestimmten Werten  $\text{esd}(I_{\text{verf}})$  berechnet:

$$\text{esd}(I_{\text{int}}) = \text{esd}(I_{\text{verf}}) \cdot \sqrt{\frac{S}{Lp}} = \text{esd}(I_{\text{verf}}) \cdot \sqrt{0.3641 \cdot \frac{1.95576 \cdot \sin 2\theta}{0.95576 + \cos^2 2\theta}} \quad F\ 4-44$$

Grundlage dieser Formel sind folgende Überlegungen. Der statistische Fehler  $\sigma(z)$  der gezählten Ereignisse entspricht der Wurzel aus der Messgröße z:  $\sigma(z) = \sqrt{z}$  (MASSA, 1994). Mit  $z = I_N = 0.3641 \cdot I_{\text{verf}}$  ergibt sich  $\sigma(I_N) = \sqrt{0.3641 \cdot I_{\text{verf}}}$ . Statt des Terms  $\sqrt{I_{\text{verf}}}$  wird hier die in den Verfeinerungen gefundene Standardabweichung  $\text{esd}(I_{\text{verf}})$  verwendet, so dass  $\sigma(I_N) = \sqrt{0.3641} \cdot \text{esd}(I_{\text{verf}})$  ist. Mit diesen Standardabweichungen resultiert schließlich mit  $I_{\text{int}} = \sigma(I_N) / \sigma(I_{\text{int}}) = \sigma(I_N) / \sqrt{Lp}$  (MASSA, 1994) Gleichung F 4-44.

Die letzte hier zu diskutierende Größe, die im Exportmodul ausgegeben wurde, ist der Messzeitpunkt  $t_M$ . Er dient im nachfolgenden Abschnitt als Grundlage für die im Standardver-

fahren ebenfalls übliche zeitabhängige Korrektur. Wie schon für die Indizes gilt auch hier, dass der Zeitpunkt in erster Näherung ermittelt wurde, indem diejenige Zelle mit einer Zeitangabe in der Quelldatentabelle ausgelesen wird, die dem Schritt entspricht, der dem vermuteten Maximum am nächsten ist. Für den 1. Satelliten, den a-Reflex und den 2. Satelliten ist dies die Zellreferenz [S6;Z9], [S6;Z17] bzw. [S6;Z25].

Tab. 4-4 gibt abschließend eine Übersicht über die im Exportmodul verwendeten Anweisungen, mit denen eine GKLS-Tabelle erstellt wurde, die wiederum in formatierter Weise als ASCII-Datei zur Weiterverarbeitung abgespeichert wurde.

Tab. 4-4: Die im Exportmodul von GKLS verwendeten Anweisungen, um die jeweils im Spaltentitel genannten Größen aus Diagramm- und Quelldatentabelle zu extrahieren. Im Exportmodul werden die genannten Anweisungen durch Tabulatoren getrennt in eine Fließtextzeile geschrieben.

Reflex	H	K	L	$I_{\text{integriert}}$	$E_{\text{sd}}(I_{\text{int}})$	$t_{\text{M}}$
1. Satellit	[S-4;Z9]	[S-3;Z9]	[S-2;Z9]	F 4-43	F 4-44	[S6;Z9]
2. Satellit	[S-4;Z17]	[S-3;Z17]	[S-2;Z17]	F 4-43	F 4-44	[S6;Z17]
a-Reflex	[S-4;Z25]	[S-3;Z25]	[S-2;Z25]	F 4-43	F 4-44	[S6;Z25]

## 4.7 Zeitabhängige Korrektur der Intensitätsdaten aus axialen q-Scans

Während einer über lange Zeiträume dauernden Messdatenerfassung können Intensitätsschwankungen auftreten. Die Ursache hierfür liegt meistens in strahleninduzierten Änderungen im untersuchten Einkristall (Änderungen des Mosaikbaus, Amorphisierung, chemische Zersetzung, usw.), weniger in der Alterung der Röntgenquelle, deren Intensität im Mittel mit der Zeit etwas abnimmt. Daher ist es üblich, während einer langen Messung in periodischen Abständen einige Kontrollreflexe immer wieder zu vermessen, um solche Änderungen ggf. nachvollziehen zu können. Das für die Datenreduktion der Standard- $\omega$ -Scans verwendete Programm Corinc führt neben der Lp-Korrektur auch die zeitabhängige Korrektur durch. Letztere kann nach drei verschiedenen Methoden berechnet werden. Die einfachste Methode – eine lineare Korrektur – ist meistens ausreichend.

Die erforderliche zeitabhängige Korrektur ist im vorliegenden Fälle dadurch komplizierter als üblich, dass die Messdaten über einen sehr langen Zeitraum, mit zwei verschiedenen Scanverfahren und über einige Messdateien verteilt gewonnen wurden. In sämtlichen Teilen finden sich jedoch Messungen der ausgewählten Kontrollreflexe, die folglich dazu herangezogen werden können, eine Korrekturfunktion für den gesamten Zeitraum aufzustel-

len. Anschließend muss nur noch jeder Intensität ein chronologischer Messzeitpunkt zugeordnet werden, um korrekt anhand der Korrekturfunktion korrigiert werden zu können. In dieser Zuordnung des chronologischen Messzeitpunktes liegt der größte Aufwand dieses letzten Schrittes im Gesamtverfahren begründet.

Die erste Voraussetzung für das Gelingen der Korrektur ist es, die chronologischen Zeitpunkte aufzulisten, zu denen jeweils eine neue Datei begonnen wurde. Denn jede neue

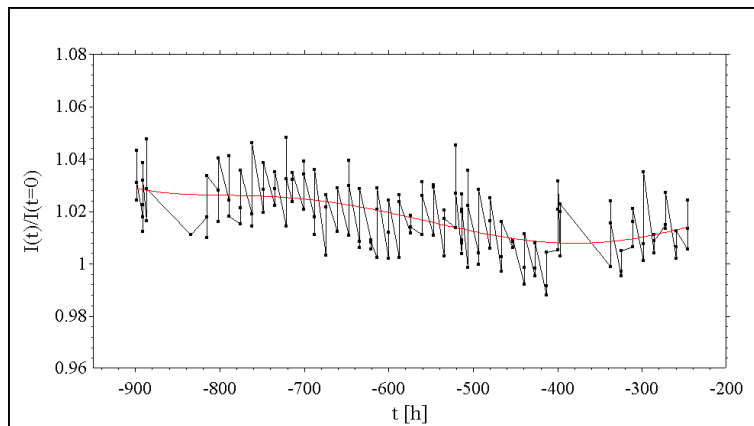


Abb. 4-32:  $V_I(t) = I(t)/I(t=0)$  für die drei Kontrollreflexe  $(-8 -4 -6)$ ,  $(0 -16 -6)$  und  $(-4 -10 -2)$ . Die langwellige Drift wurde durch ein Polynom fünften Grades angepasst. Numerisch erscheint die Anpassung als nicht sehr gut, da die Parameter recht hohe Standardabweichungen haben. Grafisch ist das Ergebnis jedoch durchaus befriedigend.

Datei setzt den Zeitzähler wieder auf Null. Demzufolge kann der chronologische Zeitpunkt der Messung eines beliebigen Reflexes eindeutig bestimmt werden, indem zum jeweiligen Beginn einer Datei die in der Datei registrierten relativen Messzeitpunkte addiert werden. Sämtliche Messzeitpunkte wurden auf einen gemeinsamen zeitlichen Nullpunkt bezogen, der als derjenige Zeitpunkt festgelegt wurde, zu dem die Messung der Haupt- und c-Reflexe durch Standard- $\omega$ -Scans begann und folglich das Verhältnis  $I(t)/I(t=0)$  definitionsgemäß  $= 1$  war. Obwohl die  $\omega$ -Scans nach den axialen q-Scans über die Triplets erfolgten, musste der Nullpunkt so festgelegt werden, da eine Einflussnahme auf den Korrekturfaktor bei  $t = 0$  durch die Verwendung des Standardprogramms Corinc nicht möglich war.

Aus den während der axialen q-Scans immer wieder durchgeführten Kontrollmessungen der drei Reflexe  $(-8 -4 -6)$ ,  $(0 -16 -6)$  und  $(-4 -10 -2)$  wurden die Intensitätsverhältnisse  $V_I(t) = I(t)/I(t=0)$  für alle drei Reflexe gebildet und in ein einziges Diagramm eingetragen. Sie liegen durch die Normierung auf  $I(t=0)$  für alle drei Reflexe stets in der Nähe von 1, wie in Abb. 4-32 zu erkennen ist. Weiterhin erkennbar sind langwellige geringe Abweichungen von 1, an die mit Hilfe des *least squares*-Verfahrens in GKLS auf rein empirischer Basis ein Polynom fünften Grades angepasst wurde, dessen Kurvenverlauf ebenfalls in Abb. 4-32 eingezeichnet ist und folgende Form hat:

$$V_I(t) = \frac{I(t)}{I(t=0)} = 1 - 0.000459(200) \cdot t - 3.11(1.52) \cdot 10^{-6} \cdot t^2 - 7.86(4.13) \cdot 10^{-9} \cdot t^3 - 8.34(4.74) \cdot 10^{-12} \cdot t^4 - 3.19(1.96) \cdot 10^{-15} \cdot t^5 \quad F\ 4-45$$

Zwar haben die so ermittelten Koeffizienten des Polynoms recht hohe Standardabweichungen, doch da die Anpassung bei grafischer Inspektion recht überzeugend erscheint, wurde das Modell trotzdem zur zeitabhängigen Korrektur der Daten herangezogen. Die Einhaltung der Nebenbedingung, dass das Intensitätsverhältnis  $I(t=0)/I(t=0) = 1$  sein muss, wurde dabei dadurch sichergestellt, dass der konstante Term des Polynoms gleich 1 gesetzt und nicht verfeinert wurde.

Die nach dem vorangegangenen Abschnitt 4.6 reduzierten Daten wurden nun abschließend in einer Excel-Tabelle unter Verwendung ihrer individuellen Messzeitpunkte und F 4-45 wie folgt der zeitabhängigen Korrektur unterzogen, um die endgültigen integrierten Intensitäten  $I_{\text{int,final}}$  zu berechnen:

$$I_{\text{int,final}} = I_{\text{int}}/V_I(t) \quad F\ 4-46$$

Für die weitere Verarbeitung in Strukturanalyseprogrammen wurden die Daten anschließend in die zwei Gruppen a-Reflexe und Satellitenreflexe separiert. Die a-Reflexe wurden dann in das gängige hklF4-Format exportiert, das das Shelx-eigene ASCII-Format für Beugungsdaten darstellt und auch von vielen anderen Strukturanalyseprogrammen verarbeitet werden kann. Die Daten der Satellitenreflexe konnten nicht in das hklF4-Format gebracht werden, da hier rationale Indizes auftreten, die dort nicht vorgesehen sind. Daher wurde ein ähnliches Format gewählt, in dem die gleichen Informationen enthalten sind, aber die Indizes jeweils acht ASCII-Zeichen statt vier einnehmen.

Für die Strukturanalyse der gemittelten Struktur bei 359 °C wurden die a-Reflexe mit den aus den Standard- $\omega$ -Scans gewonnenen Intensitäten der Haupt- und c-Reflexe zusammengeführt. Die Satelliten wurden im Rahmen dieser Arbeit zur Begrenzung ihres Umfangs nicht mehr zur Strukturanalyse herangezogen, stehen aber für die weitere Bearbeitung bereit. Dafür wurden sie einerseits zusammen mit den Haupt-, a- und c-Reflexen für dreidimensionale Strukturanalysen vorbereitet, indem sie auf eine 6\*6\*1-fache Überstrukturzelle umindiziert wurden. Andererseits Sollen die rationalen Indizes zu einem späteren Zeitpunkt verwendet werden, um sie mit Hilfe der bekannten q-Vektoren in (3+2)-dimensionale Indizes zu transformieren, so dass die Messdaten für Strukturanalysen im höherdimensionalen Raum herangezogen werden können.

## 4.8 Diskussion des neuen Verfahrens

Das hier vorgestellte neuartige Verfahren zur Extraktion und Reduktion integrierter Beugungsdaten aus axialen q-Scans kann infolge der gelungenen Skalierung auf Daten aus Standard- $\omega$ -Scans als zuverlässig betrachtet werden. Im Vergleich zu Standardverfahren wie  $\omega$ -Scans ist es in der vorliegenden Form allerdings relativ aufwändig. Die bei den ersteren durchführbare einfache Addition sämtlicher über einen Reflex gesammelten Intensität und die einfache Aufbereitung zu Nettointensitäten nach F 4-26 und F 4-27 ist daher mit dem neuen Verfahren nicht adäquat zu ersetzen. Es ist allerdings in den Fällen unabdingbar, in denen die normale Datensammlung – wie im vorliegenden Fall durch Reflexüberlappung und uneinheitliche Gestalt der reziproken Gitterpunkte – nicht möglich ist.

Im hier präsentierten Zustand ist das Verfahren noch nicht routinemäßig einsetzbar. Schon die Vorbereitung der Messung ist trotz weitgehender Automatisierung bei der Erstellung der *hklPsi*-Listen recht umständlich, da noch nicht auf automatisch generierte *hkl*-Listen zurückgegriffen werden kann und im vorliegenden Spezialfall mögliche Kollisionen mit der Heizung von vorneherein verhindert werden mussten. Außerdem sind die axialen q-Scans am CAD4 nur im sogenannten Background-Modus durchführbar, was zu großer Messzeitverschwendung führte, da der hierfür unnötige durchschnittlich 7 Sekunden dauernde *Pre-Scan* vor jedem Messpunkt nicht abschaltbar ist.

Bei der anschließenden Datenextraktion wurden viele Teilschritte automatisiert. Das gilt für das Einlesen der Daten aus den Messdateien in die GKLS-Tabelle, die serienmäßige Aufstellung und Optimierung der Profilmodelle und für die Ausgabe der resultierenden Intensitätsdaten. Aber zum Ersten sind dies noch drei separate Schritte. Zum Zweiten muss zwischen der Optimierung der Profilmodelle und der Ausgabe eine graphische Kontrolle und die Möglichkeit der Nachbearbeitung zwischengeschaltet werden. Dies ist notwendig, um unvollkommene Optimierungen nachzubessern und insbesondere, um zusätzliche Reflexe zu detektieren und nachträglich zu berücksichtigen. Die Behandlung des Letzteren ließe sich verbessern, indem das Startmodell um die Option der Berücksichtigung eines überlagerten Pulverdiagramms erweitert würde, was im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich war und zweifellos seine Tücken im Detail hat. Zum Dritten ist die Aufstellung des Startmodells und die Ausgabe der Resultate für die Routineanwendung noch recht umständlich.

Diese Mängel des Verfahrens lassen sich nur zum Teil beseitigen. Das Einlesen der Daten in eine Tabelle und das Ausgeben der Resultate über einen eigenen Anweisungseditor stellen zweifellos entbehrliche Umwege dar, die allein der Tatsache geschuldet sind, dass im Rahmen einer Methodenentwicklung eine Programmstruktur gewählt wurde, die für den Entwickler in höchstem Maße transparent und flexibel ist. Die Berücksichtigung von generell zu



erwartenden Störreflexen bei bestimmten Beugungswinkeln ließe sich mit einigem Programmieraufwand ergänzen. Die graphische Kontrolle der Verfeinerungsergebnisse dagegen kann nur bedingt entfallen: Prinzipiell birgt das *least squares*-Verfahren bei nicht-linearen Problemen das Risiko, dass die Verfeinerung in einem Nebenminimum „stecken bleibt“. Man kann diesem Risiko – wie hier vorgestellt – durch ein möglichst gutes, sich selbst anpassendes Startmodell, Festlegung von Abhängigkeiten zwischen Parametern und eine geeignete Kontrolle der Verfeinerungsstrategie begegnen. Aber man kann es z.B. bei Gegenwart von systematischen Störreflexen, die sich auch exakt am Ort der Satelliten überlagern können, nicht immer auf Null reduzieren.

Der letzte Schritt, die zeitabhängige Korrektur der Daten stellt im vorliegenden Zustand des Verfahrens ebenfalls noch einen separaten Schritt dar, der überdies auch noch kaum automatisiert wurde und daher noch einmal einen erheblichen Extraaufwand darstellt.

Aus diesen Überlegungen leiten sich zwei Teilprojekte ab, um das Verfahren Routine-tauglich zu machen: Zum einen könnte das Steuerprogramm eines Diffraktometers um die Option zur Messung axialer q-Scans ergänzt werden, mit dem die Messzeit auf das Notwendigste reduziert wird und ein klares Datenformat zur Weiterverarbeitung erzeugt wird. Zum anderen sollte das Datenreduzierungsprogramm hinsichtlich der Zahl notwendiger Benutzer-eingriffe auf das Nötigste reduziert werden. Es müsste demnach folgende Eigenschaften besitzen:

- die vom Diffraktometer gelieferten Daten ohne weiteren Zwischenschritt direkt verarbeiten
- die ggf. erwarteten q-Vektoren und Störreflexe abfragen oder aus einer Datei lesen
- die Option bieten, spezielle Effekte wie verringerte Fernordnung im Startmodell zu berücksichtigen
- nach der vollautomatischen seriellen Verfeinerung aller Startmodelle in einen Graphikmodus schalten, in dem die erzielten Ergebnisse schnell inspiziert werden können und im Einzelfall ggf. geeignete Warnhinweise angezeigt werden, falls ein Verfeinerungsabbruch vorkam oder schlechte R-Werte erzielt wurden. Die ggf. erforderliche Nachverfeinerung sollte mit einem virtuellen Assistenten vereinfacht werden.
- nach Schließen des Graphikdialoges automatisch die interessierenden Größen in eine Ausgabedatei mit Standardformat schreiben
- dabei sollte gleichzeitig die zeitabhängige Korrektur durchgeführt werden

In diesem Szenario käme auf Benutzer nur noch die Aufgabe zu, eine Steuerdatei mit Standardwerten direkt zu verwenden oder seinen Bedürfnissen anzupassen, falls spezielle

Phänomene wie verringerte Fernordnung oder Störreflexe auftreten. Nach Start des Programms wären Benutzer nur noch dazu gezwungen, im Graphikdialog die erforderliche Inspektion und ggf. Nachoptimierung einzelner Modelle durchzuführen.

## 5 Strukturuntersuchungen

---

Für den Kristall K7 wurden mehrere Beugungsdatensätze aufgezeichnet. Im Zentrum des Interesses steht zwar die modulierte Phase, aber es gab gute Gründe, zumindest die bei Raumtemperatur vorliegende Struktur des Typs 3 ebenfalls einigen Detailuntersuchungen zu unterziehen und dies möglichst mit Beugungsdaten, die am selben Kristall gewonnen wurden. Das betrifft zum einen die Symmetrie des  $\beta$ -Eukryptits. Wie schon einleitend geschildert wurde, sind z.B. in der Literatur mehrfach Verletzungen der Auslöschungsregel für die  $6_4$ -Achse beschrieben worden. Wenn sich dies bestätigt, sind Zweifel an der hexagonalen Symmetrie des  $\beta$ -Eukryptits angebracht.

Solche Zweifel werden auch genährt von der Beobachtung, dass die modulierte Phase immer nur Satellitenpaare anstatt hexagonal angeordneter Satelliten in der Umgebung der a-Reflexe zeigt. Die Modulation erscheint daher eher eindimensional anstatt – wie erwartet – zweidimensional. Dass insgesamt trotzdem alle drei hexagonalen q-Vektoren auftreten, wäre z.B. mit der Vorstellung vereinbar, dass der  $\beta$ -Eukryptit strukturell nicht hexagonal ist, sondern nur eine hexagonale Metrik hat und eigentlich aus vielen Zwillingsdomänen besteht, die sich auf drei um  $120^\circ$  zueinander gedrehte, strukturell niedriger symmetrische Domänenklassen verteilen. Wenn die modulierte Struktur eine niedrigere Symmetrie als hexagonal besitzt, wäre auch zu erwarten, dass die bei Raumtemperatur auftretende Phase ebenfalls eine niedrigere Symmetrie hat.

Unabhängig von der Symmetriefrage ergeben sich weitere Fragen aus den in Kap. 1 und 2 angegebenen Befunden. Das a/c-Verhältnis der hexagonalen Gitterkonstanten kann offensichtlich herangezogen werden, um verschiedene Typen von  $\beta$ -Eukryptiten zu unterscheiden, die sich primär im Si-/Al-Ordnungsgrad unterscheiden. Die Zellmetrik der Kristalle ist letztlich nur ein Indikator dafür, dass es strukturelle Unterschiede zwischen den verschiedenen Typen geben muss, auf denen die Unterschiede in der Metrik ihrerseits beruhen. Es ist daher von Interesse zu prüfen, ob sich strukturelle Unterschiede zwischen dem sehr gut geordneten  $\beta$ -Eukryptit von Tscherry et al. (1972b) und dem hier vorliegenden K7 nachweisen lassen. Wenn dem so ist, erscheint es auch sinnvoll, die bei hohen Temperaturen untersuchte Struktur der modulierten Phase im Vergleich zur Struktur desselben Kristalls bei Raumtemperatur zu betrachten, anstatt im Vergleich zum Literaturmodell.

## 5.1 Messdaten

Für den Kristall K7 wurden in einer einzigen Messperiode zunächst die Daten der modulierten Struktur bei 345 °C aufgezeichnet, dann die der Raumtemperaturphase. Etwa ein halbes Jahr später folgte ein weitere Messung bei Raumtemperatur. In Tab. 5-1 sind die Informationen zusammengetragen, die die verschiedenen Messungen kennzeichnen.

Tab. 5-1: Beugungsdatensammlungen an K7. Messungen jeweils mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung.

	<b>CAD4, 345 °C</b>	<b>CAD4, RT</b>	<b>Katowice<sup>72</sup>, RT</b>
$R_{\text{int}}$ P 6/m m m	0.0779	0.0719	0.0503
Messbereich [ $^{\circ}\theta$ ]	0 – 50: $\omega$ -Scans, Haupt- und c-Reflexe <sup>73</sup> 0 – 35: Axiale q-Scans für Tripletreflexe	0 – 50	0 – 35
Messbereich hkl	$-22 \leq h \leq 15$ $-18 \leq k \leq 22$ $-20 \leq l \leq 5$	$-22 \leq h \leq 0$ $-19 \leq k \leq 22$ $-20 \leq l \leq 0$ ( $\frac{1}{4}$ -Kugel)	$-15 \leq h \leq 15$ $-15 \leq k \leq 15$ $0 \leq l \leq 17$ ( $\frac{1}{2}$ -Kugel)
N Reflexe gesamt	5500 <sup>74</sup>	12304	8103
N a-Reflexe	2190 <sup>74</sup>	8974	6058
N Reflexe P 6/m m m	1932	3645	1494

Der Kristall K7 hatte trotz mehrtägigem Schleifen in einer Schleifmaschine von Enraf-Nonius, in der der Kristall durch Druckluft auf einer mit Schleifpapier ausgekleideten Kreisbahn abgeschliffen wird, immer noch einen annähernd elliptischen bis eirigen Habitus mit einer Delle im oberen Bereich des Eis. Die Hauptachse des Eis ist ca. 30 ° gegen die c-Achse des Kristalls geneigt, die Durchmesser der drei annähernd senkrecht zueinander stehenden Achsen des Eis betragen 0.63, 0.71 und 0.82 mm. Um den Einfluss des nicht-kugeligen Habitus auf die Analyse einschätzen und notfalls eliminieren zu können, wurden trotz des niedrigen Absorptionskoeffizienten von 0.76  $\text{mm}^{-1}$  Tests mit Absorptionskorrekturen durchgeführt.

<sup>72</sup> Vierkreisdiffraktometermessung von Joachim Kusz zum Zweck der unabhängigen Kontrolle der RT-Daten und zur Überprüfung der Auslöschungsverletzungen mit Hilfe von Psi-Scans.

<sup>73</sup> An den Stellen der a-Reflexe wurde ebenfalls gemessen. Diese Daten sind allerdings unzuverlässig, wie weiter unten gezeigt wird.

<sup>74</sup> Die Zahl der verwendbaren Reflexe ist gemessen am Messbereich relativ klein. Ursachen hierfür sind zum einen, dass die axialen q-Scans nur in einem Teil des genannten Messbereiches durchgeführt wurden, zum anderen, dass während der Messung der  $\omega$ -Scan-Daten ein Ofenausfall stattfand, der dazu führte, dass nachträglich ein erheblicher Teil der gemessenen Reflexe eliminiert werden musste. Die Eliminierung erfolgte anhand der Veränderungen an der Orientierungsmatrix, durch die die Zeit des Ofenausfalles großzügig eingegrenzt werden konnte.

Die Daten aus Katowice wurden von Dr. Kusz einer empirischen Absorptionskorrektur auf der Basis von *Psi*-Scans unterzogen. Für die bei Raumtemperatur auf dem CAD4 gemessenen Daten wurde mit Hilfe einer angenäherten Beschreibung des oben beschriebenen Habitus durch 89 Flächen (Abb. 5-1) eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt. Hierzu wurden die Module ABSORB (DAVENPORT ET AL., 1999) und PREABS (DU BOULAY, 1999) der Programmsuite XTAL 3.7 (HALL ET AL., 2000) verwendet. Die Extremwerte der ermittelten Korrekturfaktoren unterschieden sich um ca. 5 %.

Die mit Shelx berechneten internen R-Werte  $R_{\text{int}}$  sind, bezogen auf P 6<sub>4</sub> 2 2, in keinem Falle besonders gut, auch nicht nach der Absorptionskorrektur. Letzteres bestätigt, dass Absorption erwartungsgemäß keine nennenswerte Rolle spielt. Diese Fakten deuten darauf hin, dass Effekte eine Rolle spielen, die im Beugungsbild erratische Auswirkungen haben wie der Renninger-Effekt und Extinktion. Für die Strukturuntersuchungen wurden daher unkorrigierte CAD4-Daten und unkorrigierte wie auch korrigierte Daten aus Katowice verwendet.

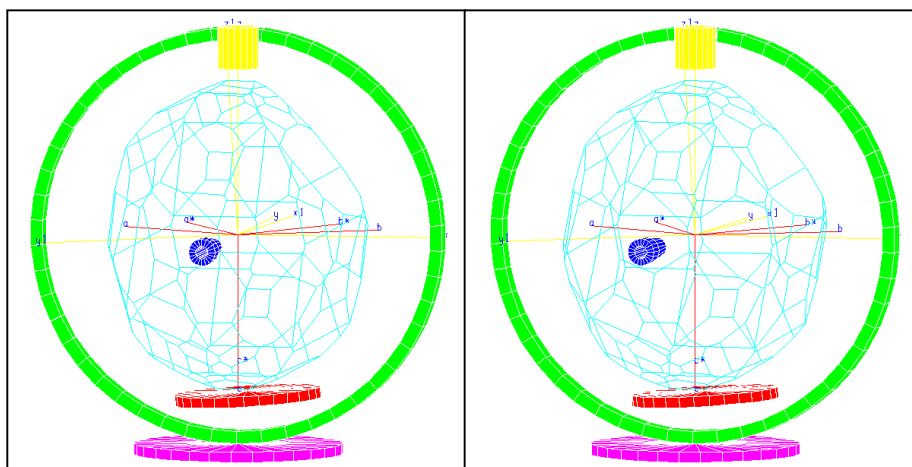


Abb. 5-1: Stereopaar des durch 89 Flächen beschriebenen Habitus von K7. Erstellt mit PREABS (DU BOULAY, 1999). Zusätzlich eingezeichnet sind das Goniometer- und die Kristallachsensysteme, ein Primärkollimator und der  $\chi$ -Kreis, sowie der  $\varphi$ - und der  $\omega$ -Kreis (symbolisiert durch den oberen bzw. unteren Plattenteller). Betrachtung des Stereopaars im typischen Leseabstand mit parallel in die Ferne gerichteten Augen, um dreidimensionalen Eindruck zu erhalten.

Da die beiden am CAD4 vollzogenen Messungen ohne Änderung instrumenteller Parameter durchgeführt werden sollten, traf die in beschriebene Kollisionsproblematik auch für die Messung der Raumtemperaturdaten zu, d.h. der für die Heizmessungen verwendete Ofen war auch bei der Raumtemperaturmessung zugegen. Deshalb wurden für diese beiden Messungen Dateien mit *hklPsi*-Messlisten vorbereitet. Diese haben auch für die normalen Reflexe den Vorteil, dass sowohl durch die Messposition bedingte Kollisionen wie auch Positionswechselkollisionen gemäß Abschnitt 4.3.3 vorhergesagt und dadurch vermieden werden können. Zudem konnten im Vorhinein die Segmente des reziproken Raumes bestimmt werden, in denen die wenigsten verbotenen Positionen auftreten.

Zunächst wurden bezüglich der Elementarzelle der Typ 3-Raumtemperaturphase des  $\beta$ -Eukryptits (vgl. 1.4.2) alle Indizes einer Vollkugel bis  $50^\circ\theta$  generiert, die in 12 symmetrisch äquivalente Segmente der Symmetrie  $6/m$  zerlegt wurde. Zwar ist  $6/m$  mit 24 symmetrisch äquivalenten Segmenten die Lauegruppe der Raumtemperaturphase, es wurden aber  $1/12$ -Segmente gewählt, um eine gewisse Redundanz gemessener Reflexe zu Kontrollzwecken zur Verfügung zu haben. Für die Messung der Hauptreflexe wurden die  $3/12$  der Vollkugel bis  $50^\circ\theta$  ausgewählt, die die wenigsten Kollisions-bedingten Verbote aufwiesen.

Die axialen  $q$ -Scans wurden den detaillierten Beschreibungen in Kap. 4 gemäß durchgeführt.

## 5.2 Die Symmetrie der Beugungsdaten

Die eingangs erwähnten Zweifel an der hexagonalen Symmetrie des Beugungsbildes des  $\beta$ -Eukryptits beruhten unter anderem auf den in der Literatur und in den hier präsentierten Datensätzen beobachteten Verletzungen der Auslöschungsregel für die  $6_4$ - bzw.  $6_2$ -Schraubenachse, die in der für  $\beta$ -Eukryptit postulierten Raumgruppe  $P 6_4 2 2$  bzw.  $P 6_2 2 2$  enthalten ist. Demnach dürften nur die mit  $L = 3n$  ( $n = \text{ganze Zahl}$ ) indizierten Reflexe des Stabes  $00L$  beobachtet werden, die anderen Reflexe müssten durch die mit der Schraubenachse verbundenen Translation von  $z = 1/3$  systematisch Strukturfaktoren von Null aufweisen.

Tatsächlich wurden aber in allen Datensätzen verbotene Reflexe mit signifikanten  $I/\sigma(I)$ -Verhältnissen von 4 bis 30 beobachtet. Im bei Raumtemperatur am CAD4 gewonnenen Datensatz betrifft dies z.B. die Reflexe  $(0\ 0\ 2)$ ,  $(0\ 0\ 4)$ ,  $(0\ 0\ 8)$ ,  $(0\ 0\ 10)$ ,  $(0\ 0\ 13)$ ,  $(0\ 0\ 14)$  und  $(0\ 0\ 16)$ , im bei  $345^\circ\text{C}$  gewonnenen Datensatz  $(0\ 0\ 2)$ ,  $(0\ 0\ 4)$ ,  $(0\ 0\ 8)$ ,  $(0\ 0\ 10)$  und  $(0\ 0\ 13)$ . Der in Katowice bei Raumtemperatur erstellte Datensatz enthält Verletzungen für  $(0\ 0\ 2)$ ,  $(0\ 0\ 8)$ ,  $(0\ 0\ 10)$  und  $(0\ 0\ 14)$ .

Nach den in Abschnitt 1.4.2.4 zitierten Literaturzitataten besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass die gemessenen Intensitäten durch Umweganregung (Renninger-Effekt) entstanden sind. Umweganregung kommt zustande, wenn zwei reziproke Gitterpunkte  $\mathbf{H}_1$  und  $\mathbf{H}_2$  gleichzeitig zur Beugung kommen, die Strukturfaktoren der Punkte  $\mathbf{H}_2$  und  $\mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_2$  groß sind und die vier Punkte  $\mathbf{H}_1$ ,  $\mathbf{H}_2$ ,  $\mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_2$  und der Ursprung  $\mathbf{O}$  in der gleichen Ebene liegen.  $\mathbf{H}_2$  stellt dann für  $\mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_2$  gleichsam einen zweiten Primärstrahl im Kristall dar und  $\mathbf{H}_1$  und  $\mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_2$  beugen dann exakt in die gleiche Richtung, so dass  $\mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_2$  zur Intensität von  $\mathbf{H}_1$  beiträgt. Das ist besonders fatal, wenn  $\mathbf{H}_1$  ein ausgelöschter Reflex ist. Eine einfache Möglichkeit zu testen, ob Intensität an einer ausgelöschten Position durch Umweganregung zustande gekommen ist,

besteht darin, das reziproke Gitter um  $\mathbf{H}_1$  mit dem Winkel  $Psi$  zu drehen und die Intensität abhängig von  $Psi$  zu registrieren.

Derartige  $Psi$ -Scans wurden für die symmetrieverletzenden Reflexe und zur Kontrolle für einige normale Hauptreflexe von Dr. Kusz in Katowice durchgeführt. Die Intensitäten der normalen Reflexe variierten dabei nur um wenige Prozent, diejenigen der symmetrieverletzenden Reflexe springen dagegen bei Drehschritten  $\Delta Psi$  von wenigen Grad erratisch von relativ hohen  $I/\sigma(I)$ -Werten von 20 bis 30 zu  $I/\sigma(I) \leq 1$ , so dass ihre Intensitäten mit großer Sicherheit auf Umweganregung zurückgeführt werden können. Damit wurde zweifelsfrei festgestellt, dass die Auslöschungsregel für die Schraubenachse bei Kristall K7 doch erfüllt ist und die Vermutung einer geringeren Symmetrie für das reziproke Gitter auf diesem Wege nicht belegt werden kann.

Da der Verdacht einer Symmetrierniedrigung der Raumtemperaturphase jedoch auch auf der besonderen Anordnung der Satellitenreflexe in der modulierten Phase beruht, wurde die Frage noch auf eine zweite Weise angegangen. Prinzipiell ist ein Szenario denkbar, wonach die mittlere Struktur der Raumtemperaturphase, die durch die Haupt- und c-Reflexe charakterisiert ist, durchaus eine hexagonale Symmetrie besitzt, während die Abweichungen von der mittleren Struktur, die sich in der Überstruktur manifestieren und denen durch die a-Reflexe Ausdruck verliehen wird, eine geringere Symmetrie besitzen. Dann könnte gleichzeitig die Auslöschungsregel zumindest annähernd erfüllt sein, während das Teilgitter der a-Reflexe eine geringere Symmetrie besitzt.

Um dies zu prüfen, wurden die gängigen statistischen Zwillings tests für meroedrische Zwillinge nach BRITTON (1972) und YEATES (1988) durchgeführt. Hierfür wurde das Programm TwinTest entwickelt, das sich von dem zunächst verwendeten, sehr lehrreichen Programm TWIN3.0 (KAHLENBERG UND MESSNER, 2000) unter anderem dadurch unterscheidet, dass es die Möglichkeit bietet, durch HKL-Bedingungen definierte Reflexklassen den genannten Tests zu unterziehen.

Im Britton-Test wird für Reflexpaare mit den Intensitäten  $I_1$  und  $I_2$ , die durch ein zu untersuchendes Zwillingselement S verknüpft sind, jeweils die Größe  $k = I_1/(I_1+I_2)$  gebildet. Deren Häufigkeiten W werden nach einer Klassenerlegung der Menge aller k-Werte in einem W(k)-Diagramm aufgetragen. Ist S kein Symmetrieelement der Struktur, sondern ein Zwillingselement und weichen die Volumenanteile der Zwillinge von 50 % ab, ergeben sich symmetrisch zum üblichen Häufungspunkt bei  $k = 0.5$  zwei Schultern, aus deren Lage die Volumenanteile der Zwillinge geschätzt werden können. Es ist zu beachten, dass ein Zwillingselement für zwei Zwillingsvolumenanteile von 50 % nicht von der Gegenwart eines

Symmetrieelementes unterschieden werden kann, da der Häufungspunkt  $W(k)$  in beiden Fällen bei 0.5 liegt.

Prinzipiell ist dieses Verfahren auf mehr als zwei Reflexe verknüpfende Symmetrieelemente wie eine 3-zählige Achse erweiterbar, wenn man das Verfahren auf nicht meroedrische Zwillinge bzw. Mehrlinge anwenden möchte. Dies ist in einer Situation denkbar, in der sich die reziproken Gitter von Mehrlingen mit pseudosymmetrischer Metrik exakt überlagern oder zu einer scheinbar höher symmetrischen Metrik ergänzen. Ein hypothetisches Modell für den  $\beta$ -Eukryptit wäre z.B., dass aus der hexagonalen Hochtemperaturphase beim Übergang in die modulierte oder die Raumtemperaturphase Drillingsdomänen mit der orthorhombischen Symmetrie  $C 2 2 2$  entstünden, die über die verlorene 3-zählige Achse ineinander überführt werden können. Vorausgesetzt, dass sich die Volumenanteile der Drillinge unterscheiden, was zugegebenermaßen in dem genannten Szenario nicht sehr wahrscheinlich ist, ist es in einem solchen Fall interessant, wenn man statt  $k$  die Größe

$$k' = I_1 / \sum_i I_i \quad \text{mit } i = 1 \text{ bis } n, n = \text{Zähligkeit der Achse} \quad F 5-1$$

aufträgt. Das größte Maximum in der  $W(k')$ -Verteilung liegt dann bei  $k' = 1/n$ . Hiermit konnte mit TwinTest auch die 3-zählige Achse als mögliches Drillingselement untersucht werden. Die Gegenwart von  $n$  Mehrlingen mit unterschiedlichen Mehrlingsanteilen sollten auf beiden Seiten des Häufungspunktes jeweils  $n-1$  Schultern hervorbringen. Mehrlinge mit  $n$  Volumenanteilen von  $1/n$  sind analog zum obigen Befund nicht vom Vorhandensein eines  $n$ -zähligen Symmetrieelementes zu unterscheiden.

Diese Erweiterung des Britton-Tests konnte zwar praktisch durchgeführt werden, aber da kein Datensatz mit den genannten Eigenschaften vorlag, konnten die Hypothesen über das Erscheinungsbild bei verdrillingten Datensätzen letztlich nicht verifiziert werden. Auch sind die Anforderungen selten erfüllt, dass zum Ersten die Zahl der Reflexe für eine solche Untersuchung hinreichend groß sein muss, zum Zweiten eine sehr gute Datenqualität und drittens ein möglichst vollständiger Datensatz in Form einer Vollkugel vorliegen sollten.

Im Yeates-Test wird die Größe  $H = I_1 - I_2 / (I_1 + I_2)$  für Reflexpaare mit den jeweiligen Intensitäten  $I_1$  und  $I_2$  einer statistischen Analyse unterzogen. Diese Werte liegen naturgemäß im Intervall  $-1$  bis  $1$ . Für sie wird allerdings keine einfache Häufigkeitsverteilung wie im Britton-Test ermittelt, sondern die kumulative Häufigkeit  $S(H)$ , d.h. mit steigenden Werten von  $H$  werden bei jedem  $H$  die Häufigkeiten aller davor gefundenen  $H$ -Werte aufsummiert.  $S(H)$  nimmt daher Werte von  $0$  (= keiner der Reflexe) bis  $1$  (= alle Reflexe) an. Die meisten  $H$ -Werte finden sich im Falle, dass das untersuchte Element ein Symmetrie- oder ein Zwillings-element ist, typischerweise in der Nähe von  $H = 0$ , d.h. nahe  $H = 0$  ist die Steigung für  $S(H)$



am größten, d.h. im Idealfall ist sie vertikal. In den beiden genannten Fällen entstehen bei realen Datensätzen Kurven in Form eines liegenden S (Abb. 5-2).

Der Yeates-Test hat gegenüber dem Britton-Test einige Vorzüge: Für verschiedene Volumenanteile von Zwillingen können theoretische Kurvenverläufe vorausgesagt und als Orientierungslinien in das Diagramm mit eingezeichnet werden. Außerdem lässt sich mit Hilfe der in YEATES (1988) angegebenen Formeln der Volumenanteil  $\alpha$  eines der Zwillinge (und folglich nach  $\alpha = 1 - \alpha_1$  auch  $\alpha_1$  des zweiten Zwillinges) auf einfache Weise abschätzen.

TwinTest blendet für  $\alpha$  standardmäßig zwei Werte ein, die nach den Formeln von YEATES auf zwei unterschiedliche Weisen berechnet werden. Dabei ist benutzerseitig nur anzugeben, ob strukturell Zentrosymmetrie (Element  $\bar{1}$ ) vorliegt oder nicht.

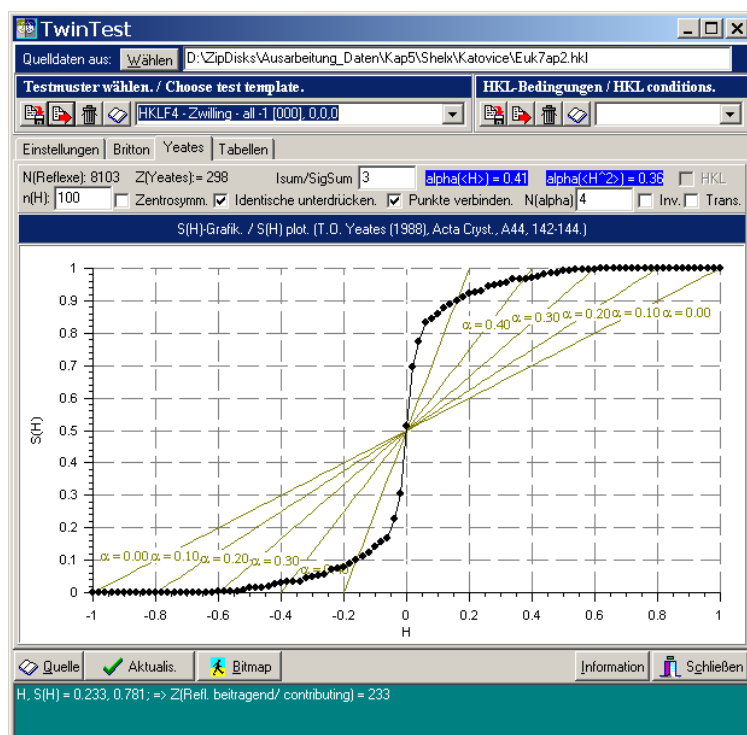


Abb. 5-2: Programmansicht von TwinTest. Durch Drücken von „Wählen“ können die Daten per Öffnen-Dialog geladen werden. In Testmustern können Matrizen und Einleseformatangaben (Seite „Einstellungen“) zur späteren schnellen Wiederverwendung gespeichert werden. Die Testmuster können mit den Pfeiltasten durchgeblättert werden, um viele Zwillingselemente sehr schnell zu testen. Die Grafik ist hier beispielhaft für den Yeates-Test gezeigt. Durch Wählen der Seite „Britton“ wird die entsprechende Grafik des Britton-Tests gezeigt. Auf der Seite „Tabellen“, werden die Daten und die aufbereiteten  $W(k)$  bzw.  $S(H)$ -Werte gespeichert und die Tabelle zur Definition einer benutzerdefinierten Auswahl von Reflexen per HKL-Bedingungen bereit gehalten. Letztere kann ebenfalls als Muster gespeichert werden (Feld „HKL-Bedingungen“).

Eigenschaften des Programms TwinTest können der Beschriftung von Abb. 5-2 entnommen werden. Durch die Möglichkeit, Zwillingselemente zur schnellen und einfachen Wiederverwendung als „Testmuster“ zu speichern, können für einen beliebigen Datensatz sehr schnell „verdachtsunabhängige“, also routinemäßige Zwillingstest durchgeführt werden. Infolge dieser einfachen Handhabung konnten einige verfügbare Datensätze des  $\beta$ -Eukryptits und anderer Substanzen dieser Behandlung unterzogen werden.

Dabei zeigte sich, dass typischerweise auch das Symmetrieelement  $\bar{1}$  im Yeates-Test meistens deutlich von 0.5 verschiedene  $\alpha$ -Werte lieferte. Da dieses Element aufgrund der Friedel'schen Regel in jedem Datensatz zumindest annähernd enthalten sein muss, ist es geeignet, eine Art „Signifikanzschwelle“ für die  $\alpha$ -Werte und die  $W(k)$ - bzw.  $S(H)$ -Grafiken

abzuschätzen. Ein niedrigerer  $\alpha$ -Wert als 0.5 reflektiert die Tatsache, dass einige gemessene Friedel-Reflexpaare deutlich voneinander abweichende Intensitäten haben.

Dies hat eine wichtige Konsequenz: Wenn bereits  $\bar{I}$  deutlich kleinere  $\alpha_1$ -Werte liefert als 0.5, dann sind  $\alpha$ -Werte für andere Elemente, die nicht deutlich kleiner sind als  $\alpha_1$ , nicht signifikant. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in den Diagrammen des Britton-Tests wider. Dort sind die  $W(k)$ -Verteilungen für  $\bar{I}$  häufig nicht wie erwartet mit einem einzigen scharfen Maximum bei  $k = 0.5$  ausgestattet, sondern zeigen recht breite, oft auch stufige Verteilungen. Das ist besonders tückisch, da die bei Untersuchungen von möglichen Zwillingselementen beobachteten Stufen oder Schultern des Maximums bei  $k = 0.5$  ja gerade als Indiz für Verzwillingung herangezogen werden. Auch hier sollte also stets zuerst die  $W(k)$ -Verteilung für  $\bar{I}$  betrachtet werden, um ein Gefühl dafür zu bekommen, ob beobachtete Schultern bei anderen Elementen einfach einen mit Fehlern behafteten Datensatz reflektieren oder tatsächlich auf Verzwillingung zurückzuführen sind.

In TwinTest wurde ein Kriterium eingeführt, mit dem Reflexpaare von dem Vergleich ausgeschlossen werden können, deren  $I/\sigma(I)$ -Verhältnisse besonders schlecht sind. Reflexpaare, bei denen nur einer der Partner ein schlechtes  $I/\sigma(I)$ -Verhältnis zeigt, tragen allerdings wichtige Informationen zur Beurteilung des Ergebnisses bei. Damit solche Paare gemäß der Warnungen in YEATES (1988) nicht systematisch ausgeschlossen werden, wurde für die Unterdrückung unzuverlässiger Daten folgendes Kriterium  $K_\sigma$  eingeführt:

$$K_\sigma = (I_1 + I_2) / (\sigma(I_1) + \sigma(I_2)) \quad F\ 5-2$$

Das Kriterium ist im Dialog benutzerseitig setzbar und hat den Standardwert 3. Durch diese Formulierung werden praktisch nur Reflexpaare unterdrückt, wenn beide Reflexe ein schlechtes  $I/\sigma(I)$ -Verhältnis besitzen und folglich beide unzuverlässig sind.

In Abb. 5-3 werden Britton- und Yeates-Diagramme des Elementes  $\bar{I}$  für den in Katowice bei Raumtemperatur gewonnenen Datensatz gezeigt, da dieser den größten Kugelausschnitt des reziproken Gitters umfasst. Da es sich um eine Halbkugel handelt, stehen für den Test von  $\bar{I}$  nur 299 der insgesamt 8103 Reflexe zur Verfügung. Trotzdem ist für  $K_\sigma = 3$  sehr schön das typische Verhalten zu beobachten, dass im Yeates-Test  $\alpha$ -Werte von 0.41 bzw. 0.36 berechnet werden und im Britton-Test an der Basis des Maximums eine breite Verteilung beobachtet wird. Setzt man  $K_\sigma$  auf 12 herauf, um unzuverlässige Reflexpaare sehr weitgehend zu eliminieren, werden zwar nur noch 186 Reflexe berücksichtigt, aber es ist eine deutliche Schärfung des Maximums im Britton-Test zu erkennen und im Yeates-Test werden  $\alpha$ -Werte von 0.46 und 0.47 erreicht.

Die Untersuchung anderer Elemente als  $\bar{1}$  kann also nur dann signifikant Zwillings-elemente entlarven, wenn deren  $\alpha$ -Werte deutlich kleiner als die hier gefundenen sind und wenn deren Schultern im Britton-Test deutlich ausgeprägter sind.

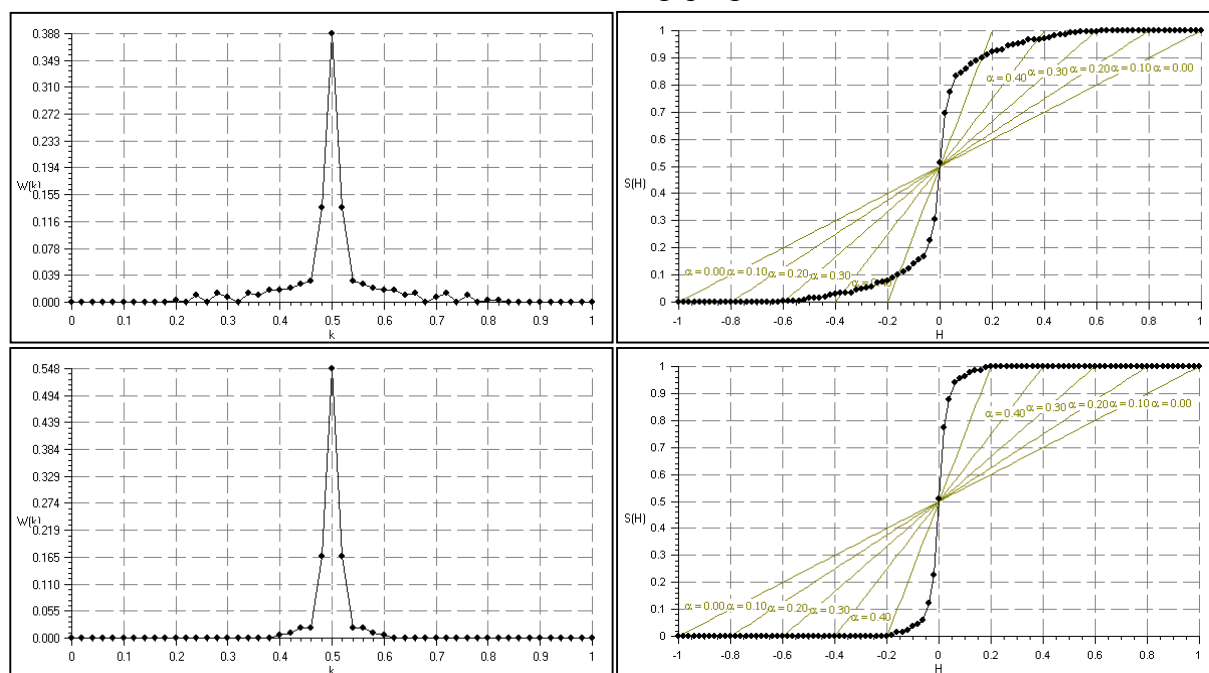


Abb. 5-3: Element  $\bar{1}$ : Britton- (links) und Yeates-Test (rechts) des mit einem Kriterium  $K_\sigma = 3$  (oben) bzw.  $K_\sigma = 12$  (unten).

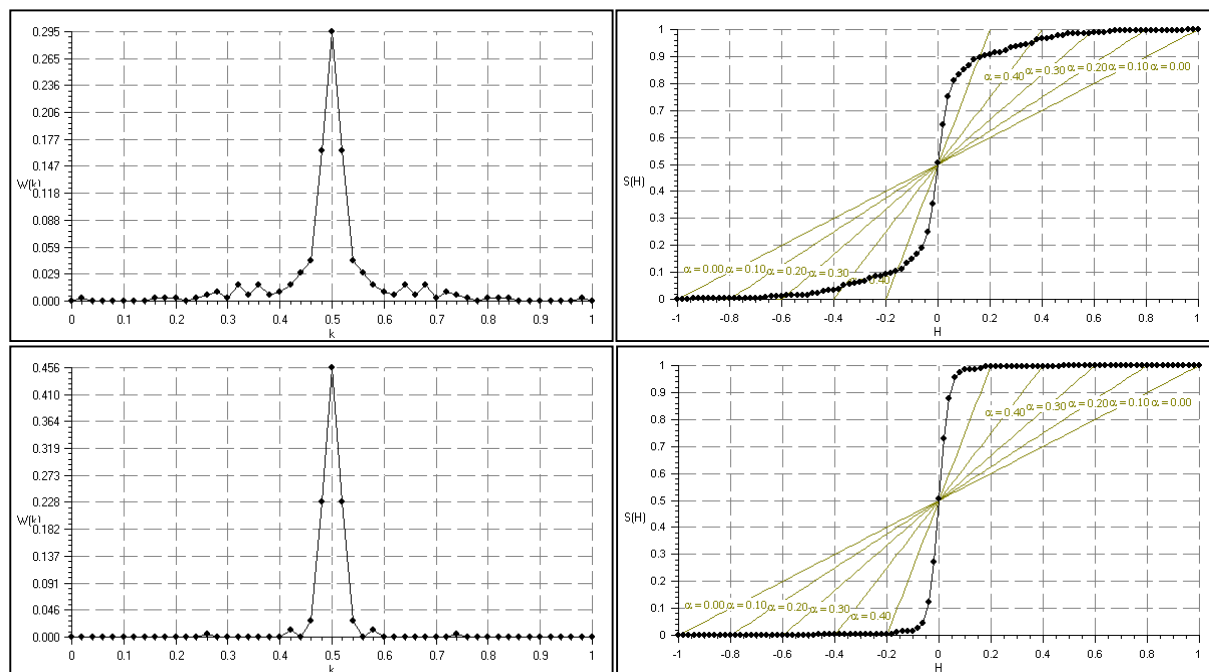


Abb. 5-4: Element  $2_{[1 1 0]}$ : Britton- (links) und Yeates-Test (rechts) mit einem Kriterium  $K_\sigma = 3$  (oben) bzw.  $K_\sigma = 12$  (unten).

In Abb. 5-4 sind für die Drehachse  $2_{[1 1 0]}$  Grafiken zu sehen, die den in Abb. 5-3 gezeigten Diagrammen entsprechenden. Der visuelle Vergleich mit Abb. 5-3 macht deutlich,

dass keine signifikanten Hinweise auf Verzwilligung entnommen werden können. Die beiden Werte für  $\alpha$  liegen für  $K_\sigma = 3$  bei 0.39 und 0.33, für  $K_\sigma = 12$  bei 0.47 und 0.44. Auch diese Werte können also keine Verzwilligung belegen. Das gleiche Bild ergibt sich für die getesteten Elemente  $2_{[0\ 0\ 1]}$ ,  $2_{[0\ 1\ 0]}$ ,  $2_{[1\ -1\ 0]}$ ,  $2_{[1\ 0\ 0]}$ ,  $2_{[1\ 2\ 0]}$ ,  $2_{[2\ 1\ 0]}$  und die dazu senkrechten Spiegelebenen.

Die Untersuchung der 3-zähligen Achse mit dem erweiterten Britton-Test<sup>75</sup> auf Basis von F 5-1 konnte mit diesem Datensatz nicht durchgeführt werden, da der gemessene Ausschnitt des reziproken Gitters nicht die erforderlichen drei über das Element verbundenen Reflexe enthielt. Auch auf die oben angedeutete separate Untersuchung der a-Reflexe für alle Elemente musste bei diesem Datensatz verzichtet werden, da nicht genügend Daten für einen statistischen Test zur Verfügung standen.

Es stand allerdings ein weiterer Datensatz des Kristalls K7 zur Verfügung, mit dem diese Tests durchgeführt werden konnten. Sandra Hennig hatte freundlicherweise bei Raumtemperatur eine Vollkugel des reziproken Raumes auf einem mit CCD-Kamera ausgestatteten Diffraktometer aufgezeichnet. Leider erwiesen sich sehr viele der gemessenen Intensitäten als unzuverlässig, wie z.B. durch den schlechten internen Residualwert  $R_{\text{int}}$  von 15.93 % und durch die Auflistung der sehr großen Zahl an inkonsistenten äquivalenten Reflexen in der Ausgabedatei von Shelx deutlich wurde, wie auch durch die graphische Inspektion des Beugungsbildes mit Hilfe von ZellTran. Ein weiterer Beleg dafür besteht darin, dass die  $\alpha$ -Werte beim Test von  $\bar{I}$  auch für große  $K_\sigma$  von 15 bis 20 nicht über 0.44 bzw. 0.42 steigen. Das bedeutet, dass auch viele stärkere Reflexpaare nicht der Friedel'schen Regel gehorchen.

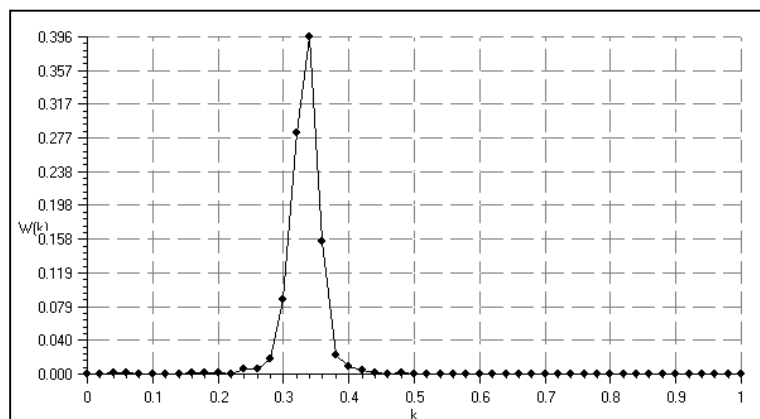


Abb. 5-5: Erweiterter Britton-Test für die 3-zählige Achse gegen die Daten der CCD-Messung.

Der Datensatz wurde daher nicht weiter für die Strukturuntersuchungen verwendet. An dieser Stelle kann er jedoch herangezogen werden, um ein Beispiel für die Untersuchung einer 3-zähligen Achse mit dem erweiterten Britton-Test zu demonstrieren. Um die jeweils drei Reflexe im Datensatz zu lokalisieren, die über die dreizählige

<sup>75</sup> Der Yeates-Test kommt hierfür naturgemäß nicht in Frage, da die Erweiterung wegen der Definition der H-Werte nicht in entsprechender Weise möglich ist.

Achse ineinander überführt werden, werden nun zwei Matrizen eingegeben, eine für die  $3^+$ -, eine für die  $3^-$ -Achse. In Abb. 5-5 ist deutlich zu erkennen, dass ein einziges Maximum bei  $k = 1/3$  zu beobachten ist. Dies ist das zu erwartende Bild, wenn eine dreizählige Achse als Symmetrieelement bzw. als Drillingselement bei gleichgroßen Volumenanteilen vorliegt.

Der Datensatz war aufgrund seines Umfangs am besten geeignet, auch Teile des Datensatzes den statistischen Tests zu unterziehen. Leider spricht die geringe Datenqualität dagegen, die Ergebnisse als endgültig zu betrachten. Daher sei an dieser Stelle nur summarisch berichtet, dass Untersuchungen der a-Reflexe bzw. der zusammengefassten Gruppe der Haupt- und c-Reflexe keine erkennbaren Unterschiede zeigten.

Das Ergebnis der hier gezeigten Versuche kann wie folgt zusammen gefasst werden: Zwar kann prinzipiell kein eindeutiger Nachweis erbracht werden, dass das Beugungsbild der Raumtemperaturphase des  $\beta$ -Eukryptits hexagonale Symmetrie besitzt, aber es gibt auch keine Anhaltspunkte für eine geringere Symmetrie. In Abschnitt 5.3.3 werden darüber hinaus Versuche nachgezeichnet, niedriger symmetrische Strukturmodelle in Kombination mit verschiedenen Zwillingsgesetzen gegen den CAD4-Datensatz der Raumtemperaturphase zu verfeinern, um abschließende Klarheit über diese Frage zu gewinnen. Zunächst müssen jedoch zur Vorbereitung der Strukturanalysen bzw. zur Eingrenzung zu testender Modelle einige Detailfragen behandelt.

## 5.3 Modellüberlegungen

### 5.3.1 Wodurch entstehen die a-Reflexe?

Diese Frage ist aus zwei Gründen von Interesse. Erstens wird in Teilen der Literatur vorausgesetzt, dass die a-Reflexe primär auf die geordnete Verteilung der Li-Atome in den beiden Strukturkanälen des  $\beta$ -Eukryptits zurückzuführen seien. Ein Argument, das auf den ersten Blick dafür spricht, ist die Tatsache, dass die a-Reflexe beim Übergang in Hochphase verschwinden. In der Literatur wird die damit einhergehende in beiden Kanälen gleichartige, statistische Verteilung der Li-Atome als prominenteste Erscheinung hervorgehoben. Bislang fehlen aber zum einen eingehendere Vergleiche des Gerüsts in den beiden Phasen und zum anderen Abschätzungen, welchen Beitrag die beiden Teilvorgänge zur Bildung der a-Reflexe und folglich der Überstruktur in der Raumtemperaturphase liefern.

Der zweite Grund, der das Interesse an der Frage nach den Beiträgen zu den a-Reflexe rechtfertigt, wiegt wahrscheinlich noch schwerer: Wenn aufgeklärt werden kann, welche Atome die wichtigsten Beiträge zu den a-Reflexen haben, können daraus eventuell Schlussfol-

gerungen über die Beiträge zur Modulation gezogen werden. Denn wenn sich herausstellt, dass eine bestimmte Atomsorte hauptsächlich für den Unterschied zwischen Hoch- und Raumtemperaturphase verantwortlich ist, dann wird möglicherweise auch die Modulation primär an diesen Atomen angreifen.

Die gestellte Frage wird hier in zwei Facetten untersucht. Zunächst werden die Unterschiede im Gerüst der Hoch- und der Raumtemperaturphase visualisiert und quantifiziert. Anschließend werden auf Basis des Strukturmodells von TSCHERY ET AL. (1972b) Strukturfaktorrechnungen vorgestellt, die geeignet erscheinen, die Beiträge der verschiedenen Atomsorten zum Beugungsbild des  $\beta$ -Eukryptits zu erhellen.

### 5.3.1.1 Vergleich: Hoch- und Raumtemperaturphase

Für einen direkten Vergleich der Hoch- und der Tiefphase müssen zwei Zelltransformationen vorgenommen werden. Zum einen die Verdoppelung der a-Gitterkonstanten der Hochphase und zum zweiten die Abbildung der  $P 6_2 2 2$ -Zelle in die  $P 6_4 2 2$ -Zelle. Beide Transformationen wurden simultan im Programm ZellTran mit der in F 5-3 angegebenen Transformationsmatrix  $T$  nach Maßgabe der Regeln in HAHN (1983) durchgeführt und führten zu vergleichbaren Zellen in gleicher Aufstellung.

$$T = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

F 5-3

Der Strukturvergleich wurde vollautomatisch in ZellTran gemäß dem in Anhang (S. 313) angegebenen Beispiel durchgeführt. Da die Zellmetriken der Hoch- und der Raumtemperaturphase nicht identisch sind, aber ZellTran beim Vergleich die relativen Koordinaten beider Phasen auf die zweite Zelle bezieht, treten gewisse Verzerrungsfehler auf (vgl. Ausführungen in Abschnitt 5.4.3), die im vorliegenden Falle bei max.  $0.007 \text{ \AA}$  liegen. Da die meisten berechneten Abweichungen aber deutlich größer sind, gibt der Vergleich trotzdem ein annähernd korrektes Bild von den Verschiebungen. Anschließend wurde das Programm KoSys verwendet, um die Ergebnisse des Vergleiches zu visualisieren (Abb. 5-6).

KoSys erlaubt es, eine Pixelgrafik im bmp-Format zu laden und darauf ein beliebiges benutzerdefiniertes zweidimensionales Achsensystem unter Angabe der jeweiligen Achsenkalierung in [ $\text{\AA}/\text{Pixel}$ ] zu zeichnen. Die dritte Achse, deren Skalierung ebenfalls gesetzt werden kann, wird als senkrecht zur Zeichenebene voraus gesetzt. KoSys liest die in der ZTR-Datei enthaltenen Atome und Differenzvektoren ein und stellt sie als gefüllte Kreise bzw. Striche dar. Die z-Höhe der dritten Achse und ein Bereich  $\Delta z$ , innerhalb dessen Atome in die

Bildebene projiziert werden sollen, werden benutzerdefiniert gewählt und in der so entstehenden Karte im Rahmen der Legende aufgeführt.

Die Karte in Abb. 5-6 ist wie folgt aufgebaut: Die hinterlegte Elektronendichtekarte wurde mit XTAL aus dem Strukturmodell der Raumtemperaturphase von TSCHERRY ET AL. berechnet, indem daraus Strukturfaktoren berechnet wurden und aus diesen unter Verwendung der Phasen des Strukturmodells eine „ $F_0$ “-Karte berechnet wurde. In diese Karte, die primär dazu dient, das Auge zu führen, wurden die Gittervektoren **a** und **b**, sowie die Strukturdaten und Differenzvektoren der ZTR-Datei eingezeichnet.

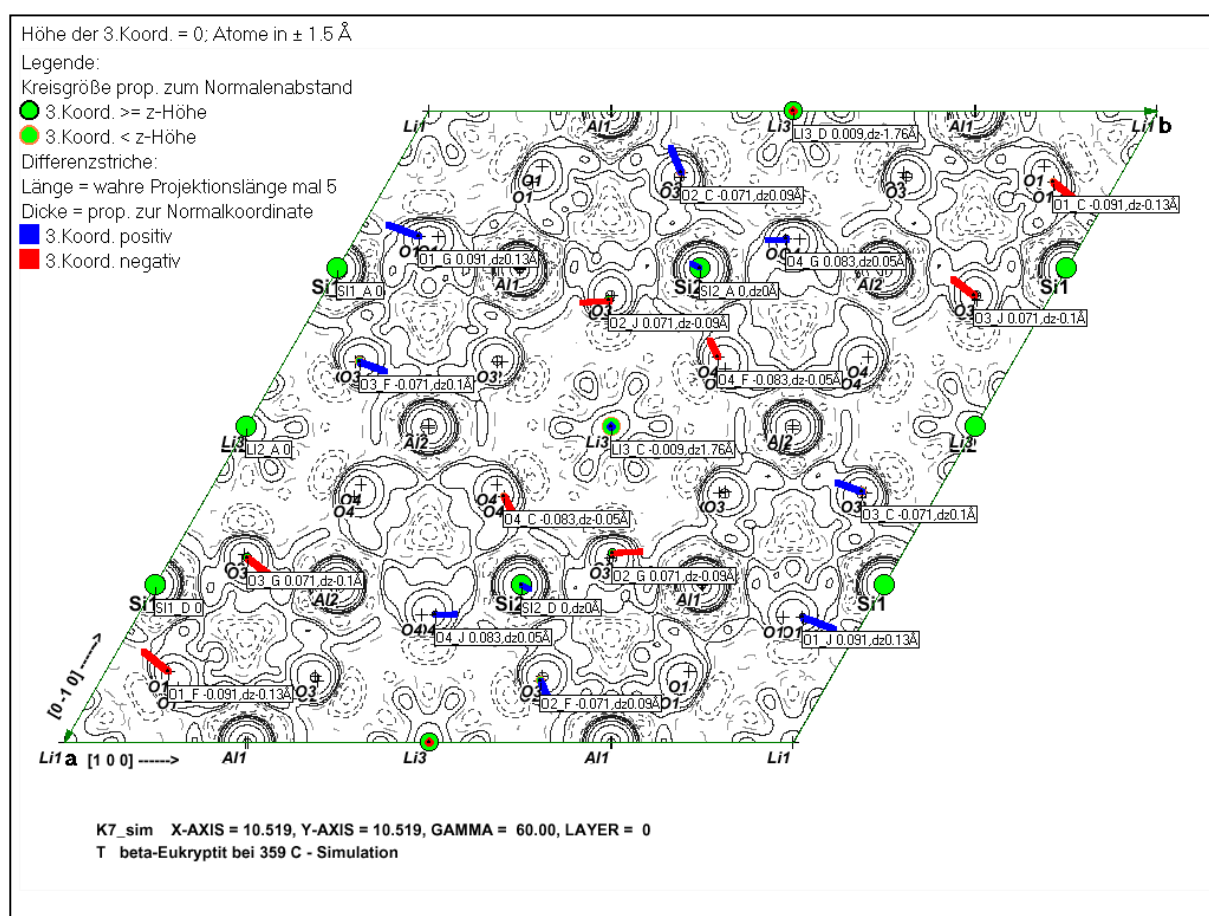


Abb. 5-6: Fünffach überzeichnete Differenzvektoren zwischen der Hochphase und der Raumtemperaturphase (= markierte Endpunkte der Vektoren) vor einer projizierten Elektronendichtekarte der Raumtemperaturphase nach TSCHERRY ET AL. (1972c). Farblich eingezeichnet sind Atome und die Differenzvektoren von Atomen, deren  $|z|$  sich innerhalb  $1.5 \text{ \AA}$  von der Ebene  $z = 0$  befinden. Die Rotationen und Verzerrungen der Tetraeder sind aus der Farbkodierung, den Vektoren und den z-Koordinaten der Atome zu entnehmen.

Die Endpunkte der Vektoren liegen beim Raumtemperaturmodell (TSCHERRY ET AL., 1972c) und sind durch einen Punkt bzw. durch die Maxima der hinterlegten Elektronendichtekarte der Raumtemperaturphase markiert. Die Vektorlängen zu den Anfangspunkten sind fünffach überzeichnet, so dass die Koordinaten der Hochphase (nach GUTH UND HEGER, 1979) vom Endpunkt aus gesehen in Wirklichkeit auf einem Fünftel der gezeichneten Strecken liegen. Die Richtungen der Vektoren sind von der Hochphase ausgehend hin zur Tiefphase zu

lesen. Ein roter Vektor hat daher eine Komponente aus der Blattebene heraus, ein blauer Vektor eine in die Blattebene hinein.

Eingezeichnet sind nur die Atome und deren Differenzvektoren, die sich innerhalb  $\Delta z \leq 1.5 \text{ \AA}$  von  $z = 0$  befinden. D.h. es sind nur die Atome der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder der Si-Schicht in  $z = 0$  eingezeichnet. Diese Auswahl repräsentiert aber die gesamte Struktur, da sich das Bild aufgrund der  $6_4$ -Achse bei  $z = 1/3$  und  $z = 1/6$  um  $120^\circ$  gedreht wiederholt. Durch die fünffache Überzeichnung der Vektorlängen werden die Rotationen und Verzerrungen der Tetraeder deutlich, die beim Übergang von der Hoch- zur Raumtemperaturphase entstehen.

Tab. 5-2: Abstände in den  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Gerüsttetraedern der Hochphase nach GUTH UND HEGER (1979) und der Tiefphase nach TSCHERRY ET AL. (1972)

Hochphase		Tiefphase					
	d [Å]		d [Å]	$\Delta d$ [Å]		d [Å]	$\Delta d$ [Å]
Si-O	1.604 (4x)	Si1-O3	1.596 (2x)	0.008	Si2-O4	1.602 (2x)	0.002
		Si1-O1	1.617 (2x)	0.013	Si2-O2	1.607 (2x)	0.003
Al-O	1.727 (4x)	Al1-O2	1.715 (2x)	0.012	Al2-O4	1.731 (2x)	0.004
		Al1-O1	1.747 (2x)	0.020	Al2-O3	1.737 (2x)	0.010

	$d_{\text{O-O}}$ [Å]		$d_{\text{O-O}}$ [Å]	$\Delta d$ [Å]		$d_{\text{O-O}}$ [Å]	$\Delta d$ [Å]
O-Si-O	2.491 (2x)	O3-Si1-O3	2.476	0.015	O4-Si2-O2	2.474 (2x)	0.017
		O1-Si1-O1	2.562	0.071	O2-Si2-O2	2.640	0.151
O-Si-O	2.681 (2x)	O3-Si1-O1	2.660 (2x)	0.021	O4-Si2-O4	2.698	0.017
O-Si-O	2.682 (2x)	O3-Si1-O1	2.687 (2x)	0.005	O2-Si2-O2	2.711 (2x)	0.039
O-Al-O	2.730 (2x)	O1-Al1-O1	2.645	0.085	O4-Al2-O3	2.782 (2x)	0.052
		O2-Al1-O2	2.767	0.037	O4-Al2-O3	2.840 (2x)	0.073
O-Al-O	2.858 (2x)	O2-Al1-O1	2.876 (2x)	0.018	O4-Al2-O4	2.844	0.032
O-Al-O	2.868 (2x)	O2-Al1-O1	2.888 (2x)	0.020	O3-Al2-O3	2.991	0.103

Die aus Rotationen resultierenden Verschiebungen übersteigen die Beträge der Verzerrungen. Das geht aus einem Vergleich der in Abb. 5-6 eingezeichneten Verschiebungsbeträge mit den in Tab. 5-2 gegenübergestellten Angaben zu den Tetraedergeometrien der Hoch- und der Tiefphase hervor: Die Verschiebungsbeträge der Si- und Al-Atome in Abb. 5-6 liegen zwischen 0 und  $0.02 \text{ \AA}$ , d.h. die Translationen der Tetraeder sind vernachlässigbar, da deren Schwerpunkte sich kaum bewegt haben. Die Verschiebungen der Sauerstoffatome liegen zwischen  $0.07$  und  $0.16 \text{ \AA}$ . Demgegenüber betragen die aus Verzerrungen der Tetraeder resultie-



renden Änderungen der Si-O-, Al-O- und O-O-Abstände überwiegend weniger als 0.03 Å (Spalten „ $\Delta d$ “ in Tab. 5-2).

Diese Überlegungen stützen also die These, dass die Überstruktur der Raumtemperaturphase von Typ 3-Kristallen primär von Änderungen des Gerüsts verursacht wird, die sich kaum in Tetraederverzerrung manifestieren, sondern vielmehr in Rotationen der relativ starren Tetraeder um ihre Schwerpunkte. Eine weitere Untersuchung auf Basis von berechneten Strukturfaktoren wird im nachfolgenden Abschnitt 5.3.1.2 vorgestellt, die noch klarer darauf hinweist, dass es primär die Sauerstoffatome sind, die die Überstruktur verursachen.

### 5.3.1.2 Beugungsbilder reduzierter Modelle

In diesem Abschnitt soll primär untersucht werden, welches Gewicht die Li-Kationen in den Strukturfaktoren haben. Die Untersuchung ist relativ einfach durchzuführen. Geht man davon aus, dass das Strukturmodell nach TSCHERY ET AL. (1972b) prinzipiell richtig ist, genügt es, die Strukturfaktoren der a-Reflexe aus zwei verschiedenen Modellen zu vergleichen: Zum einen aus dem von diesen Autoren angegebenen Modell, zum anderen aus dem gleichen Modell, jedoch nach Entfernung der Li-Atome. Die Berechnungen der Strukturfaktoren wurden mit dem Strukturfaktormodul in ZellTran durchgeführt.

Abb. 5-7 zeigt einen Vergleich der mit gleichen Parametern aufgetragenen Ergebnisse in Form der Schicht HK1 des reziproken Raumes. Aufgetragen sind in beiden Fällen relative Strukturfaktorbeträge  $|F_{\text{rel}}|$ , die in [%] des größten  $|F|$  angegeben sind. Der größte Wert im dargestellten Ausschnitt ist der des Reflexes (2 0 1) bzw. seiner symmetrisch äquivalenten Partner und hat einen Wert von jeweils 7.18 %. Es ist durch optische Inspektion der beiden Beugungsbilder kein Unterschied zu erkennen. Erst die Betrachtung der numerischen Werte zeigt geringe Unterschiede  $\Delta|F_{\text{rel}}|$  für einige Reflexe. So ist z.B. einer der größten Unterschiede für den Reflex (1 -2 1) zu verzeichnen, für den  $|F_{\text{rel}}|$  im ersten Modell 1.35 %, im zweiten 1.23 % beträgt.

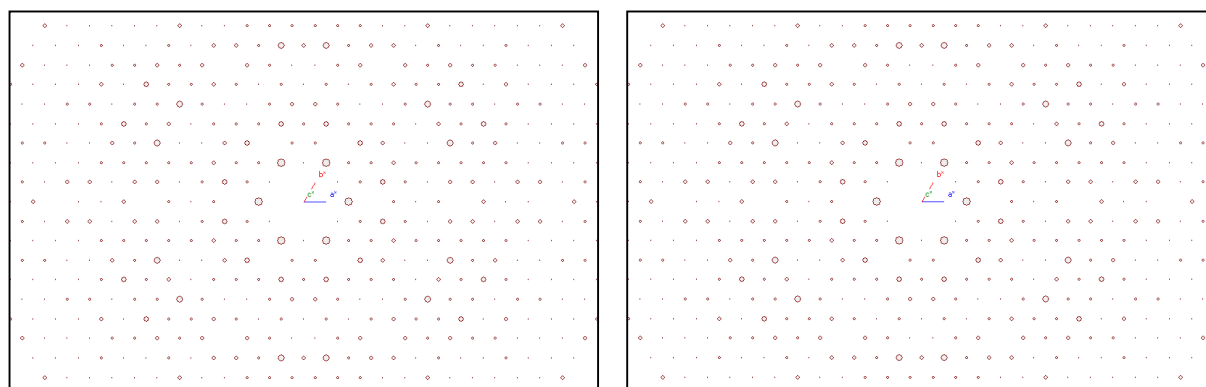


Abb. 5-7: Vergleich der Strukturfaktorbeträge  $|F_{\text{rel}}|$  in der reziproken Schicht HK1 auf Basis des Strukturmodells nach TSCHERY ET AL. (1972b). Die Kreisdurchmesser sind proportional zu  $|F_{\text{rel}}|$ . Die größten  $|F_{\text{rel}}|$  dieser Schicht haben Werte um 7 % des größten  $|F|$  der Struktur. Orientierungen und Beträge der reziproken Gittervektoren  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  und  $\mathbf{c}^*$  sind maßstabsgerecht eingezeichnet.

**Links:**  $|F_{\text{rel}}|$  für das unveränderte Modell. **Rechts:**  $|F_{\text{rel}}|$  für das gleiche Modell nach Entfernung der Li-Atome.

Weitere Schichten wurden nach dem gleichen Prinzip von HK0 bis HK19 in einer Halbkugel inspiziert, die durch den Beugungswinkelbereich von 0 bis  $75^\circ 2\theta$  für  $\text{Mo}_{K\alpha 1}$ -Strahlung definiert ist, was einem minimalen Netzebenenabstand  $d_{\min} = 0.583 \text{ \AA}$  bzw.  $d_{\max}^* = 1.717 \text{ \AA}^{-1}$  entspricht. Die größten Unterschiede zwischen beiden Modellen werden in der 3. Schicht, also HK3 berechnet, die auch durch den direkten optischen Vergleich in Abb. 5-8 sichtbar werden.

Während also durchaus signifikante Unterschiede  $\Delta|F_{\text{rel}}|$  zwischen den beiden Modellen zu verzeichnen sind, die den Einfluss der Li-Atome auf das Beugungsbild deutlich machen, ist es keineswegs so, dass die Li-Atome alleine die a-Reflexe verursachen oder auch nur dominieren. Im Gegenteil ist es so, dass alle Schichten bis auf HK3 kaum verändert werden, wenn man die Li-Atome aus dem Modell entfernt. Da die verbleibenden Atome das Gerüst aufbauen, kann also gefolgert werden, dass es primär das gegenüber einer Quarz- bzw. Hoch- $\beta$ -Eukryptit zelle veränderte Gerüst ist, das die a-Reflexe erzeugt. Aus der Untersuchung in Abschnitt 5.3.1.1 ist darüber hinaus zu erwarten, dass es vor allem die Sauerstoffatome sind, die den Unterschied bewirken. Denn zum Ersten ist der Unterschied in den Streufaktorkurven für  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Si}^{4+}$  sehr gering und zum Zweiten weichen die Positionen der Gerüstkationen im  $\beta$ -Eukryptit kaum von denen der Hochtemperaturphase ab.

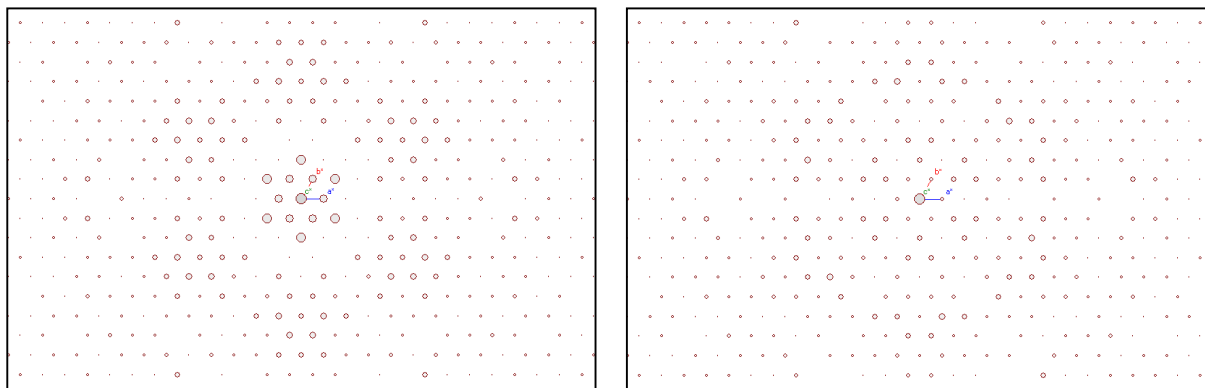


Abb. 5-8: Die Schichten HK3 der beiden nach TSCERRY ET AL. (1972b) berechneten Strukturmodelle. Auftragung wie in Abb. 5-7. Größter  $|F_{\text{rel}}|$ -Wert für den Reflex (0 0 3): 16.09 % (links) bzw. 12.24 % (rechts). **Links:**  $|F_{\text{rel}}|$  für das unveränderte Modell. **Rechts:**  $|F_{\text{rel}}|$  für das gleiche Modell nach Entfernen der Li-Atome.

Auch diese Hypothese lässt sich im Rahmen des Strukturmodells von TSCERRY ET AL. (1972b) mit der oben verwendeten Methode testen. Dieses Mal wurden alle Sauerstoffatome aus dem Modell entfernt und anschließend Berechnungen der Strukturfaktorbeträge durchgeführt. In Abb. 5-9 sind drei Schichten mit jeweils konstantem L des unveränderten und des veränderten Modells gegenübergestellt. Wie in der obigen Untersuchung wurden insgesamt alle 20 Schichten von HK0 bis HK19 einander gegenübergestellt. Innerhalb des halbkugelförmigen Ausschnitts des reziproken Gitters bis zu einer Auflösung von  $d_{\min} = 0.583 \text{ \AA}$  war es wieder nur die Schicht HK3, die deutlich aus der Reihe fiel. In allen anderen Schichten des

reduzierten Modells wurden nur sehr kleine Strukturfaktoren für die a-Reflexe berechnet. In diesem Zusammenhang sei noch angemerkt, dass sich die geraden Schichten im Charakter nicht verändern, wohl aber sämtliche absoluten Strukturfaktoren verringert werden. Die Bezugsgröße  $|F_{\max}|$  für die  $|F_{\text{rel}}|$  ist daher deutlich kleiner als im unveränderten Modell. Da diese Änderung alle Reflexe betrifft, ist die Betrachtung der  $|F_{\text{rel}}|$  trotzdem sehr zuverlässig.

Vorausgesetzt, dass das Strukturmodell von TSCHERRY ET AL. (1972b) korrekt ist, belegen diese einfachen Tests also, dass die Verschiebungen der Sauerstoffatome gegenüber den

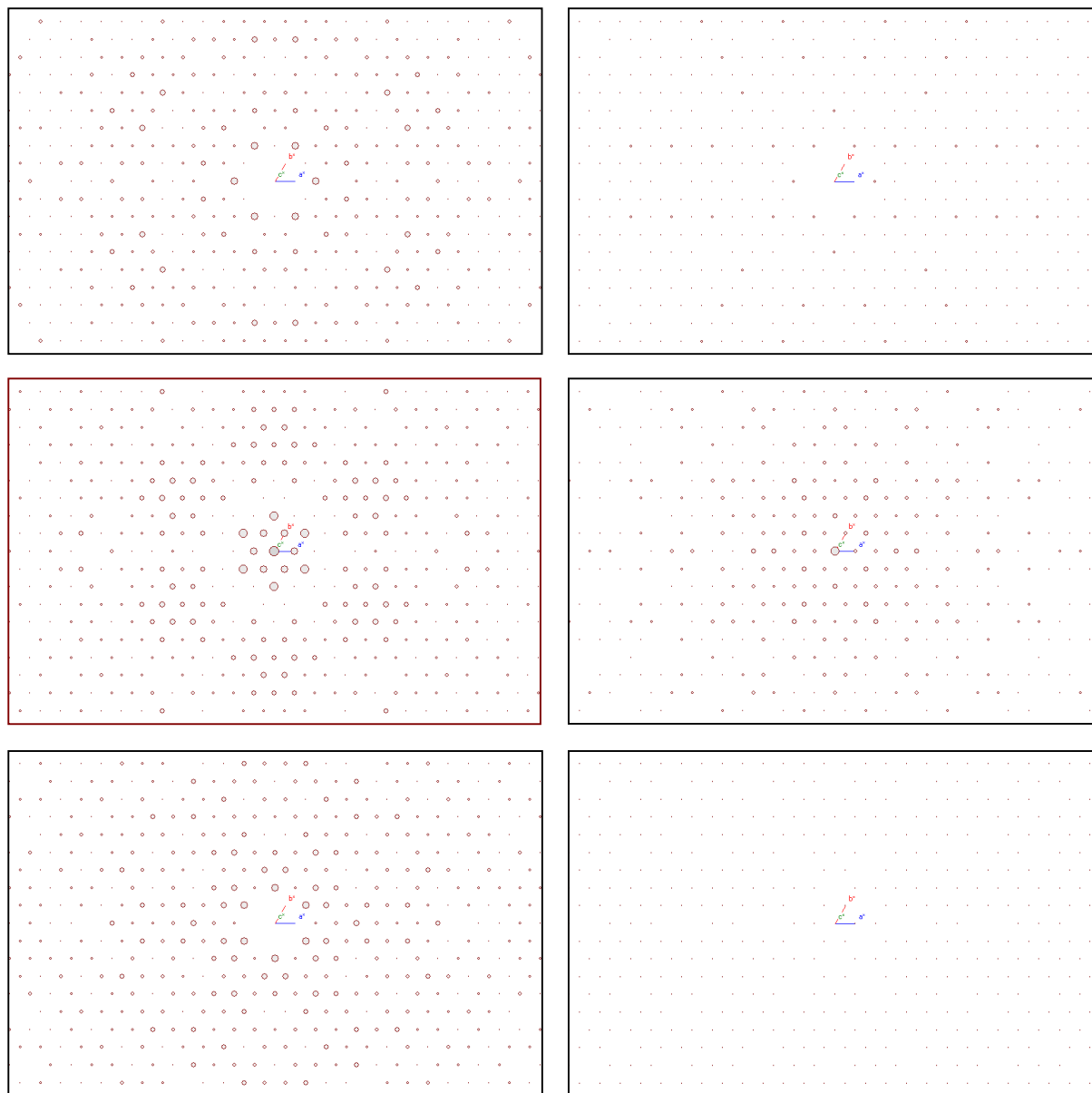


Abb. 5-9: Ausschnitte aus den mit Strukturfaktorbeträgen  $|F_{\text{rel}}|$  gewichteten Schichten HK1 (**oben**), HK3 (**Mitte**) und HK5 (**unten**) für das unveränderte Modell nach TSCHERRY ET AL. (1972b) (**links**) bzw. das gleiche Modell nach Entfernen der Sauerstoffatome (**rechts**). Beide Datensätze sind auf ihren jeweils stärksten  $|F|$ -Wert normiert. Da im reduzierten Datensatz (rechts) die Sauerstoffatome fehlen, sind die  $|F_{\text{rel}}|$  dort gegenüber denen im unveränderten Modell künstlich angehoben. Dass trotzdem rechts die schwächeren  $|F_{\text{rel}}|$  berechnet wurden, unterstreicht die These, dass die Sauerstoffatome die a-Reflexe dominieren.

Positionen einer Quarzzelle bzw. gegenüber der Struktur der Hochphase die wichtigsten Beiträge zur Bildung der Überstruktur liefern. Das gilt nach Inspektion der berechneten Beugungsbilder insbesondere für die a-Reflexe, aber auch bis zu einem gewissen Grade für die c-Reflexe. Im Kontext mit den einleitend geäußerten Überlegungen lässt sich daher schlussfolgern, dass vermutlich auch die modulierte Struktur primär auf Effekten beruht, die an den Sauerstoffatomen angreifen – eine These, die durch die Strukturanalyse überprüft werden muss.

### 5.3.2 Pseudotranslationen als zusätzliche Strukturinformation

In Abschnitt 1.4.2 wurde die bemerkenswerte Beobachtung von TSCHERY ET AL. (1972b) zitiert, dass die a-Reflexe der Raumtemperaturphase fast ausschließlich in reziproken Schichten mit  $l=2n$  auftreten und dass die Autoren diese zusätzlichen Auslöschungen auf vier Translationen zurückführen, die beim Übergang von der Hochquarzzelle in die acht mal größere  $\beta$ -Eukryptit-Zelle erhalten bleiben.

#### 5.3.2.1 Ableitung aller möglichen Kombinationen von Translationen

Zunächst wurde getestet, ob die von den Autoren gefundenen vier Vektoren die einzige Kombinationsmöglichkeit von Vektoren darstellt, die die Pseudoauslöschungsregel korrekt beschreibt. In das Programm ZellTran wurde daher ein Modul integriert, mit dem Pseudoauslöschungsregeln komfortabel untersucht werden können. Zunächst soll hier der Hintergrund des Verfahrens erörtert werden.

Existieren in der Elementarzelle einer Struktur zu jedem Atom weitere Atome, die über eine Translation mit dem ersten in Beziehung stehen, so treten im Beugungsbild dieser Struktur systematische Auslöschungen von Reflexen auf. Zentrierungen führen zu den bekannten integralen Auslöschungen, die sich auf alle Reflexindizes  $hkl$  beziehen, translationshaltige Symmetrieelemente wie Gleitspiegelebenen bzw. Schraubenachsen führen zu zonalen bzw. seriellen Auslöschungen, die nur bestimmte Reflexgruppen betreffen.

NIGGLI (1959) behandelte darüber hinaus Beugungsbilder, in denen Reflexgruppen systematisch oder annähernd ausgelöscht sind und nicht diesen drei Gruppen zugeordnet werden können, beschrieb ein Verfahren, mit dem man daraus zusätzliche (Pseudo-)Translationen ableiten kann. Es liegt nahe, diese zusätzlichen Translationen bei der Strukturanalyse einzusetzen, um die Zahl der freien Parameter zu reduzieren.

NIGGLI wies auch darauf hin, dass zusätzliche Translationen keine mathematische Gruppe darstellen. Daraus ergibt sich unmittelbar, dass sie daher auch nicht als zusätzliche Symmetrieelemente einer Raumgruppe behandelt werden können.

Möglicherweise kann man stattdessen von ihnen profitieren, indem man sie als zusätzliche lineare Abhängigkeiten (*constraints*) zwischen den betroffenen Atomen einführt. Im hier vorwiegend verwendeten Programmsystem Shelx kann dies zum Beispiel unter Verwendung der Anweisung „AFIX 3“ geschehen.

Ausgehend von der vereinfachten Formel in F 5-4 für den Strukturfaktor lässt sich dieser unter Berücksichtigung zusätzlicher Translationen  $t_n$  wie folgt neu schreiben (F 5-5):

$$F = \sum_j f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \tag{F 5-4}$$

$$F_{hkl} = \sum_m f_m \cdot (e^{2\pi i(hx_m + ky_m + lz_m)} \cdot \sum_n e^{2\pi i(ht_{x,n} + kt_{y,n} + lt_{z,n})}) \tag{F 5-5}$$

Hier wird nur noch über die m Atome summiert, die nicht über die zusätzlichen Translationen (n = 1 bis N) verknüpft sind. Da der Phasenfaktor in F 5-5 den Term  $\sum_n$  im Produkt enthält, muss nur dieser Term untersucht werden, um festzustellen, ob bestimmte Translationen gegebene Auslöschungen erfüllen. Nur er muss systematisch den Wert Null ergeben, damit auch das Produkt Null ist. Erfüllt ein Satz von N Translationsvektoren die Auslöschungsbedingungen, ist jedoch nicht sichergestellt, dass nicht noch weitere Reflexe durch diesen Satz systematisch ausgelöscht werden. Daher werden in ZellTran nicht nur die Auslöschungsbedingungen getestet, sondern auch die Beugungsbedingungen (Abb. 5-10). Benutzer geben die Auslöschungs- und Beugungsbedingungen in der Form „Reflexgruppe“:

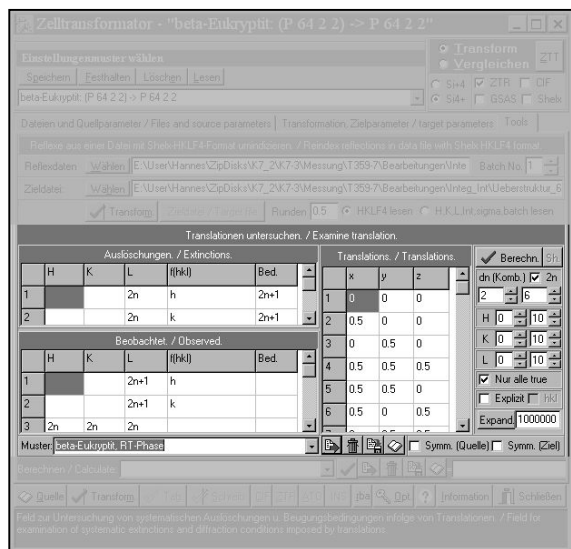


Abb. 5-10: ZellTran-Modul, mit dem Translationen hinsichtlich ihrer Wirkung als Auslöschungs- und Beugungsbedingungen untersucht werden können. Felder „Auslöschungen“ und „Beobachtet“: In den Spalten HKL werden Reflexgruppen angegeben, die die in den Spalten „f(hkl)“ und „Bed.“ angegebenen Bedingungen erfüllen. Im Feld „Translations“ werden die zu untersuchenden Vektoren angegeben. Im Schalterfeld rechts daneben kann der Benutzer zu untersuchende Teilgruppen von möglichen Kombinationen, den zu untersuchenden Bereich in H, K und L und einige Ausgaboptionen setzen und die Analyse durch den Schalter „Berechn.“ starten. Sämtliche Einstellungen können als „Muster“ zur Wiederverwendung gespeichert werden.

f(hkl)=Bedingung“ an. Zeile eins der Auslöschungen in Abb. 5-10 („h,k,2n: h=2n+1“) liest sich daher so: Untersuche, ob alle Reflexe mit geradem L ausgelöscht sind, deren h ungerade ist.

Bei der Ableitung der  $\beta$ -Eukryptit-Zelle aus der Quarzelle treten gemäß TSCHERRY ET AL. (1972b) acht Vektoren auf, von denen vier erhalten bleiben. Hier bleibt zu prüfen,

1. ob dies die einzige Kombination von vier Vektoren ist, die das Beugungsbild korrekt beschreibt und
2. ob auch eine andere Anzahl herausgegriffener Vektoren dies leistet.

ZellTran wurde daher dafür vorbereitet, beliebige Teilsätze eines benutzerdefinierten Satzes von Translationsvektoren der genannten Prüfung zu unterziehen. Der Kombinatorik ist zu entnehmen, dass die Zahl  $C_{n,i}$  der möglichen Kombinationen, mit der  $i$  Vektoren ohne Wiederholung aus  $n$  Vektoren (mit  $i \leq n$ ) heraus gegriffen werden können, dem Binomialkoeffizienten „ $n$  über  $i$ “ entspricht (z.B. ZACHMANN, 1987):

$$C_{n,i} = \binom{n}{i} = \left( \frac{n!}{i!(n-i)!} \right) \quad F\ 5-6$$

Auf Wunsch variiert ZellTran  $i$  von  $i_1$  bis  $i_2$  ( $i_1 \geq 1$ ,  $i_2 \leq n$ ,  $i_1 \leq i_2$ ) und speichert die Ergebnisse für jedes  $i$  in einer separaten ASCII-Datei. Für die  $n = 8$  von TSCERRY ET AL. ermittelten Translationsvektoren und eine Auswahl von  $i = 4$  Vektoren ergeben sich mit F 5-6 70 mögliche Kombinationen. In der Abb. 5-10 sind die Einstellungen so gewählt, dass  $i$  automatisch nacheinander alle geraden Werte von 2 bis 6 annimmt, wodurch nacheinander alle Kombinationen für 2, 4 bzw. 6 Vektoren (mit  $C_{n,i} = 28$ , 70 bzw. 28 Kombinationsmöglichkeiten) getestet werden.

Die Beschränkung der Auswahl  $i$  auf gerade Werte resultiert daraus, dass in den Translationsvektoren des  $\beta$ -Eukryptits ausschließlich Koordinaten von 0 und  $\frac{1}{2}$  auftreten: Dadurch treten im Phasenfaktor  $2\pi i(ht_x + kt_y + lt_z)$  neben  $2\pi i$  nur die Werte 0 und  $h/2$ ,  $k/2$  sowie  $l/2$  auf. Dadurch kürzt sich  $\frac{1}{2}$  gegen den Vorfaktor 2 heraus und der Phasenfaktor ist ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  von  $\pi$ . Da  $i \cdot \sin(n\pi) = 0$ ,  $\cos(2n\pi) = 1$  und  $\cos((2n+1)\pi) = -1$  sind<sup>76</sup>, reduziert sich der Phasenfaktor auf seinen Realteil, also die cos-Terme, und nimmt nur die Werte 1 oder -1 an. Die Summe von  $\pm$ Einsen kann jedoch nur 0 werden, also eine Auslöschung erzeugen, wenn über eine gerade Anzahl von Atomen summiert wird.

Für die acht möglichen Translationsvektoren beim Übergang von Hochquarz zum  $\beta$ -Eukryptit zeigte sich, dass ausschließlich Kombinationen aus vier Vektoren das durch die Auslöschungs- und Beugungsbedingungen in Abb. 5-10 beschriebene Beugungsbild korrekt beschreiben können. Insgesamt ermittelte ZellTran acht verschiedene Kombinationen aus vier Vektoren, die das tun. Wenn man die physikalisch notwendige Forderung erhebt, dass der Nullvektor (0 0 0) in jeder Kombination enthalten sein muss, da die Abbildung der Atome auf

<sup>76</sup> Unter Verwendung der Euler'schen Formel:  $\exp(i\phi) = i \cdot \sin\phi + \cos\phi$ .

sich selbst immer vorhanden ist, entfallen vier dieser acht und es resultieren die vier in Tab. 5-3 angegebenen Kombinationen.

Tab. 5-3: Vektorkombinationen, die die Auslöschungs- und Beugungsbedingungen des  $\beta$ -Eukryptits korrekt erzeugen. In der Zeile „Entspricht“ ist die bereits in der Literatur angegebene Lösung aufgeführt.

	Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3	Lösung 4
<b>Vektor 1</b>	(0 0 0)	(0 0 0)	(0 0 0)	(0 0 0)
<b>Vektor 2</b>	( $\frac{1}{2}$ 0 0)	( $\frac{1}{2}$ 0 0)	(0 $\frac{1}{2}$ 0)	( $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$ )
<b>Vektor 3</b>	(0 $\frac{1}{2}$ 0)	( $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0)	( $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0)	(0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ )
<b>Vektor 3</b>	( $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ )	(0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ )	( $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$ )	( $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ )
<b>Entspricht:</b>	TSCHERRY ET AL., 1972b	-	-	-

### 5.3.2.2 Analyse der Translationen im Strukturmodell von TSCHERRY ET AL., 1972b

Um feststellen zu können, ob und welcher Satz von Translationen im Strukturmodell des  $\beta$ -Eukryptits enthalten ist, wurde mit ZellTran im Dialog Tabellenansicht eine Analyse der Differenzvektoren im Modell von TSCHERRY ET AL. (1972b) durchgeführt. Um deren Häufigkeiten mit einer gewissen Toleranz in ihren Koordinaten zu ermitteln, wurden zunächst sämtliche Differenzvektoren der 72 Gerüstatome Si, Al und O in der Elementarzelle berechnet<sup>77</sup> und dann auf ein Raster gerundet, das sich aus den Modellrechnungen in Abschnitt 5.4 wie folgt bestimmen lässt:

Die größten Werte für die Wurzeln aus den Hauptachsen der mittleren thermischen Verschiebungsquadrate  $\sqrt{U}$  der Gerüstatome Si, Al und O betragen ca. 0.154 Å, d.h. Atome mit dieser thermischen Amplitude haben eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Abständen von 0.154 Å von ihrem Schwerpunkt. Dies markiert die Toleranz, die bei der Betrachtung der Differenzvektoren einzuräumen ist und durch Rundung der Vektoren berücksichtigt werden kann.

Da die Differenzvektoren in relativen Koordinaten gegeben sind, lässt sich mit der Gitterkonstanten  $a = 10.5$  Å ein maximaler Wert von ca. 0.015 in relativen Koordinaten ermitteln. ZellTran berechnet nun aus der benutzerdefinierten Angabe von  $n$  Schritten pro Gitterperiode die Schrittweite von  $1/n$  für das Rundungsraster. Um die zu untersuchenden Koordinaten von 0 und  $\frac{1}{2}$  für die Differenzvektoren mit bestimmten  $n$  genau zu treffen, wurde mit  $n = 100$  bzw.  $n = 50$  gerechnet, um eine Schrittweite von 0.01 bzw. 0.02 zu erzielen.

<sup>77</sup> Die Li-Atome wurden unberücksichtigt gelassen, da sie bei der Ableitung des  $\beta$ -Eukryptits aus dem Quarzmodell nicht vorhanden sind.

Tab. 5-4: Häufigkeiten der acht in Frage kommenden Translationsvektoren im Strukturmodell von TSCHERRY ET AL. (1972b).

	Rundung auf 0.01			Rundung auf 0.02		
	H(t)	N(Z <sub>1</sub> =Z <sub>2</sub> ) <sup>78</sup>	N(Z <sub>1</sub> ≠Z <sub>2</sub> )	H(t)	N(Z <sub>1</sub> =Z <sub>2</sub> )	N(Z <sub>1</sub> ≠Z <sub>2</sub> )
(0 0 0)	72	72	0	72	72	0
(½ 0 0)	20	20	0	44	44	0
(0 ½ 0)	20	20	0	44	44	0
(½ ½ ½)	24	0	24	32	8	24
(½ ½ 0)	32	32	0	40	40	0
(½ 0 ½)	24	0	24	36	12	24
(0 ½ ½)	24	0	24	36	12	24
(0 0 ½)	16	0	16	24	0	24

Die in Tab. 5-4 aufgeführten Häufigkeiten zeigen, dass das Strukturmodell von TSCHERRY ET AL. keine der in Tab. 5-3 genannten Vektorkombinationen besonders gut erfüllt. Der Nullvektor (0 0 0) erhält trivialerweise die volle Häufigkeit, die übrigen dagegen deutlich geringere. Die Häufigkeit des Vektors (0 0 ½), der in keiner der möglichen Kombinationen enthalten ist, ist bei beiden Rundungsrastern die niedrigste, so dass das Modell diesen Aspekt durchaus widerspiegelt.

Die übrigen Häufigkeiten favorisieren allerdings keine der gefundenen Kombinationen, was insbesondere dadurch zum Ausdruck kommt, dass sich die numerische Rangfolge der Häufigkeiten je nach Rundungsraster für die sechs Vektoren jenseits von (0 0 0) und (0 0 ½) stark ändert. D.h., je nachdem wie genau die Translationskoordinaten 0 bzw. ½ erfüllt sein müssen, finden sich mal bei diesem Vektor mal bei jenem mehr Atompaaare. Auffällig an der Häufigkeitentabelle ist allerdings, dass gerade die sieben Vektoren die Häufigkeitentabelle anführen, die die Vereinigungsmenge der vier möglichen Vektorkombinationen aus je vier Vektoren darstellen. Es ist daher vor dem Hintergrund der Zweifel an der hexagonalen Symmetrie des  $\beta$ -Eukryptits durchaus eine mögliche Vorstellung, dass das Modell nach TSCHERRY ET AL. (1972b) nur ein Mittel aus mehreren Domänen darstellt. Diese Domänen könnten z.B. symmetrierniedrigte Drillinge sein. Es ist daher ein naheliegender Ansatz, die durch die Vektorkombinationen gegebenen zusätzlichen Bedingungen zur Ableitung von Startmodellen zu verwenden, wie es nachfolgend dokumentiert wird.

<sup>78</sup> Z<sub>1</sub> bzw. Z<sub>2</sub> sind die Ordnungszahlen der Atome, die über den genannten Vektor verknüpft sind. N gibt daher die Anzahl der Atompaaare gleicher bzw. ungleicher Ordnungszahl mit diesem Vektor wider.



### 5.3.2.3 *Aufsuchen eines Startmodells, das zusätzliche Translationen berücksichtigt*

In Modelloptimierungsrechnungen nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (least squares-Verfahren) ist jede Vorinformation günstig, die eine Verbesserung des Verhältnisses in der Zahl der unabhängigen Parameter zur Zahl der unabhängigen Beobachtungen führt, da auf diese Weise die Konvergenz in Richtung des absoluten Minimums verbessert wird. Da zusätzliche strukturelle Translationen aus dem Beugungsbild abgeleitet werden konnten, lag es daher nahe, diese als zusätzliche lineare Abhängigkeiten (*constraints*) zwischen sonst unabhängigen Atomparametern zu etablieren.

Ein erfolgversprechendes Startmodell muss dabei folgende Eigenschaften besitzen:

1. Auf Grund der beobachteten Gittermetrik und der Symmetrie des Beugungsbildes erfolgt die Ableitung aus einem Quarz-ähnlichen Modell.
2. Erfüllung der LOEWENSTEIN'schen Regel, wonach tetraedrisches Al im isomorphen Ersatz mit Si möglichst große Abstände zum nächsten Al sucht (LOEWENSTEIN, 1954). Im Falle des Quarz-ähnlichen  $\beta$ -Eukryptit-Gerüsts mit Al:Si = 50:50 resultiert daraus, dass jeder  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder von vier  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern umgeben ist und umgekehrt.
3. Erfüllung einer der vier Kombinationen aus je vier Vektoren.
4. Aus der Erfüllung der LOEWENSTEIN'schen Regel resultiert die Forderung, dass die zusätzlichen Translationen nur gleiche Atome aufeinander abbilden sollen. Zwar sind die Streufaktorkurven von  $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  so ähnlich, dass eine Unterscheidung mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung praktisch nicht möglich ist, aber da sich die Abstände Si-O ( $\sim 1.6 \text{ \AA}$ ) und Al-O ( $\sim 1.72 \text{ \AA}$ ) stark unterscheiden, ist es nicht möglich, ein Startmodell abzuleiten, in dem  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder durch eine Translation aufeinander abgebildet werden.

Die dritte Bedingung muss nicht streng erfüllt sein, da ja auch die zu Grunde liegenden Auslöschungsregeln nicht streng erfüllt sind. Es erscheint jedoch als sinnvoll, die zusätzlichen Translationen im Anfangsstadium einer Verfeinerung streng gelten zu lassen und diese erst „aufzuweichen“, wenn ein fortgeschrittenes Stadium erreicht ist. Da die Pseudo-Auslöschungen nur schwach verletzt sind, ist zu erwarten, dass auch nur geringe Abweichungen der Ortsparameter von den Pseudo-Translationen gefunden werden, die gewissermaßen erst im „Feinschliff“ des Modells zum Tragen kommen.

Da das Strukturmodell für die Raumtemperaturphase von TSCHERRY ET AL. keine der Vektorkombinationen aus Tab. 5-3 bevorzugt erfüllt, erschien dieses Modell nicht geeignet, um ein Modell abzuleiten, das die obigen Punkte berücksichtigt. Stattdessen wurden nacheinander das Hochquarzmodell mit der Symmetrie  $P 6_4 2 2$  und das Tiefquarzmodell mit  $P 3_1 2 1$  für die Ableitung des Startmodells herangezogen.

### 5.3.2.3.1 Ableitung aus dem Tiefquarzmodell ( $P 3_1 2 1$ )

Die Tiefquarzstruktur nach WILL ET AL. (1988) wurde der ICSD-Datenbank entnommen. Die Symmetrie  $P 3_2 2 1$  enthält die linksschraubende  $3_2$ -Achse. Nach HEANEY (1994) entspricht dies dem Enantiomorph Rechtsquarz, das rechtsschraubende Helizes aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern enthält. Das  $\beta$ -Eukryptit-Strukturmodell von TSCHERRY ET AL. enthält die links-schraubende  $6_4$ -Achse und ebenfalls rechtsschraubende Helizes, so dass es sich um „Rechts- $\beta$ -Eukryptit“ handelt.

Infolge der Verdoppelung der c-Gitterkonstanten kehrt sich der Drehsinn der Symmetrieachsen um, beim  $\beta$ -Eukryptit von  $P 6_2 2 2$  (Hochphase) zu  $P 6_4 2 2$  in der Tiefphase, beim Quarzmodell von  $P 3_2 2 1$  zu  $P 3_1 2 1$ . Die Verdoppelung der hexagonalen a-Gitterkonstanten führt dagegen nur zu einer Ausdünnung der Symmetrieelemente, aber nicht zu einer Änderung des Drehsinnes der Schraubenachse. Die Elementarzelle des Tiefquarzes wurde daher mit dem Programm ZellTran mit folgender Transformationsmatrix T gemäß den Konventionen für Zelltransformationen in den International Tables for Crystallography (HAHN, 1983) in die acht mal größere Zelle des  $\beta$ -Eukryptits übertragen:

$$T = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad F 5-7$$

Dabei reflektiert die letzte Spalte, dass der Ursprung nicht verschoben wird, die  $3 \times 3$ -Matrix oben links bewirkt die Verdoppelung aller drei Gitterkonstanten. Die endgültigen Gitterkonstanten wurden schließlich den experimentellen Werten der  $\beta$ -Eukryptit-Zelle angepasst ( $a = 10.4926(6)$ ,  $c = 11.171(2)$ , vgl. Abschnitt 1.5.4.2).

Die resultierende Zelle enthält 24 Formeleinheiten  $\text{SiO}_2$ , d.h. die 72 Gerüstatome. Nach Reduzierung des Zellinhaltes auf die asymmetrische Einheit in der Raumgruppe  $P 3_1 2 1$  enthält die Struktur 14 unabhängige Atome, namentlich sechs Si- und 8 O-Atome.

Da die bezüglich Quarz 2-fache Überstruktur des  $\beta$ -Eukryptits in Richtung der c-Achse als Folge einer Si-/ Al-Schichtung in Richtung c verstanden wird (z.B. WINKLER, 1948 und TSCHERRY ET AL., 1972b), wurden jene drei der sechs unabhängigen Si-Atome mit der z-Koordinate  $1/3$  als Si behandelt und die übrigen drei mit der z-Koordinate  $1/6$  in Al umbenannt. Anschließend wurden für jedes unabhängige Si- bzw. Al-Atom die Differenzvektoren zu allen anderen Atomen in der Elementarzelle berechnet. Aus dieser Liste wurden jene Atome entnommen, die mit dem ersten durch einen der sechs verschiedenen Vektoren verknüpft sind, die in den Vektorkombinationen der Tab. 5-3 enthalten sind (Tab. 5-5).

Tab. 5-5: Liste der Atome, die durch die sechs verschiedenen Translationen mit den Atomen der asymmetrischen Einheit des vom Quarz abgeleiteten Modells verknüpft sind.

Unabhängige Atome (0 0 0)	Über den jeweiligen Vektor abhängige Atome <sup>79</sup>					
	(½ 0 0)	(0 ½ 0)	(½ ½ ½)	(½ ½ 0)	(½ 0 ½)	(0 ½ ½)
<b>Si1A</b>	Si3A	Si2A	Al2F	Si2F	Al3A	Al2A
<b>Si2A</b>	Si2F	Si1A	Al3A	Si3A	Al2F	Al1A
<b>Si3A</b>	Si1A	Si2F	Al2A	Si2A	Al1A	Al2F
<b>Al1A</b>	Al3A	Al2A	Si2F	Al2F	Si3A	Si2A
<b>Al2A</b>	Al2F	Al1A	Si3A	Al3A	Si2F	Si1A
<b>Al3A</b>	Al1A	Al2F	Si2A	Al2A	Si1A	Al2F
<b>O1A</b>	O5A	O3A	O8A	O7A	O6A	O4A
<b>O2A</b>	O6A	O4A	O7A	O8A	O5A	O3A
<b>O3A</b>	O7A	O1A	O6A	O5A	O8A	O2A
<b>O4A</b>	O8A	O2A	O5A	O6A	O7A	O1A
<b>O5A</b>	O1A	O7A	O4A	O3A	O2A	O8A
<b>O6A</b>	O2A	O8A	O3A	O4A	O1A	O7A
<b>O7A</b>	O3A	O5A	O2A	O1A	O4A	O6A
<b>O8A</b>	O4A	O6A	O1A	O2A	O3A	O5A

Von den Vektorsätzen aus Tab. 5-3 kommen nur solche in Frage, die in Tab. 5-5 ausschließlich Si auf Si bzw. Al auf Al abbilden (LOEWENSTEIN'sche Regel). Bei Untersuchung der Tab. 5-5 erweist sich jedoch kein Vektorsatz als kompatibel mit dieser Forderung. So bilden z.B. die ersten drei Vektoren zusammen mit (0 0 0) die erste Lösung aus Tab. 5-3. Es zeigt sich, dass der Vektor (½ ½ ½) stets Si auf Al abbildet, was natürlich eine direkte Folge des Si-/Al-Schichtmodells ist.

Aufgrund dieses Modells bildet trivialerweise jeder Vektor mit einer Komponente  $z=½$  Si auf Al ab und umgekehrt. Daher bleibt die Frage, ob es möglich ist, eine andere Anordnung der Si- und Al-Atome zu finden, die mindestens einer der Vektorkombinationen genügt. Mit Blick auf Tab. 5-5 muss jedoch auch diese Frage verneint werden:

Verfolgt man ausgehend von einem beliebigen Atom der Spalte „unabhängige Atome“ die Abhängigkeiten zu anderen Atomen, so ergeben sich mittelbar Abhängigkeiten *aller* Si-Atome bzw. *aller* Al-Atome untereinander. Geht man z.B. von Atom Si1A aus und betrachtet den Vektorsatz  $\{(0\ 0\ 0), (\frac{1}{2}\ 0\ 0), (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0), (0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})\}$ , so findet man unmittelbar Abhängigkei-

<sup>79</sup> Die Buchstaben B bis F hinter der Nummerierung der Atome symbolisieren eine symmetrieäquivalente Position. Der Buchstabe A das entsprechende Atom aus der gewählten asymmetrischen Einheit der Elementarzelle.

ten der Atome Si<sub>3</sub>, Si<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub><sup>80</sup>. Ausgehend von den so ermittelten Atomen findet man weitere Abhängigkeiten: So ist z.B. Al<sub>1</sub> über den Vektor (0 ½ ½) von Si<sub>2</sub> abhängig und Al<sub>3</sub> über (½ ½ 0) von Al<sub>2</sub>. Auf diese Weise sind also auch Al<sub>1</sub> und Al<sub>3</sub> von Si<sub>1</sub> abhängig. D.h. alle sechs unabhängigen (Si,Al)-Atome werden voneinander abhängig, wenn man sowohl Translationen als auch Symmetrie wirken lässt.

Dasselbe Bild ergibt sich für beliebige Startpunkte in der Liste der unabhängigen Atome und jede beliebig herausgegriffene Vektorkombination aus Tab. 5-3. Von einem O-Atom ausgehend entstehen analog zum angeführten Beispiel für Si<sub>1</sub> nun Abhängigkeiten zu allen anderen Sauerstoffatomen. D.h., nach Anwendung von Symmetrie *und* Translationen existieren nur noch zwei unabhängige Atome: ein Si- und ein O-Atom. Diese stellen die asymmetrische Einheit der Quarzzone dar, so dass in der Folge auch alle acht durch Zell-Expansion entstandenen „Quarz-Subzellen“ identisch wären. Damit aber ist es nicht möglich, überhaupt Überstrukturreflexe zu erzeugen.

Kurz: Die Kombination der Symmetrie  $P\ 3_1\ 2\ 1$  mit einem der Vektorsätze aus Tab. 5-3 kann zu keinem sinnvollen Startmodell für den  $\beta$ -Eukryptit führen. Es bleibt noch zu erwähnen, dass eine analoge Betrachtung für die Raumgruppe  $P\ 6_4\ 2\ 2$  durchgeführt wurde und zur gleichen Schlussfolgerung führte.

Trotz der durch das Beugungsbild des  $\beta$ -Eukryptits belegten  $6_4$ - (bzw.  $6_2$ -) Achse wird im folgenden Abschnitt daher jegliche Symmetrie zunächst fallen gelassen, um herauszufinden, ob es überhaupt ein Modell gibt, das die obigen Modellkriterien simultan erfüllt. Insbesondere ist die Frage zu beantworten, ob es im Rahmen von Quarzmodellen eine Anordnung der SiO<sub>4</sub>- und AlO<sub>4</sub>-Tetraeder gibt, die mindestens einer der vier Vektorkombinationen und gleichzeitig der LOEWENSTEIN'schen Regel genügt.

#### 5.3.2.3.2 *Ableitung ohne Symmetriebeschränkung*

Die Ableitung der Elementarzelle erfolgte analog zum Verfahren im vorangegangenen Abschnitt, d.h. hier wurde ebenfalls die Transformationsmatrix T in F 5-7 auf die Zelle der Tiefquarzstruktur angewendet. Die anschließende Reduktion auf die asymmetrische Einheit unterblieb jedoch, da dieses Modell ohne Symmetrie betrachtet werden sollte, d.h. in der Raumgruppe  $P\ 1$ . In der  $P\ 1$ -Zelle mit  $\beta$ -Eukryptit-Abmessungen liegen 72 unabhängige Atome vor, 24 Si- und 48 O-Atome.

<sup>80</sup> Die Buchstaben zur Bezeichnung von symmetrisch äquivalenten Atomen können weggelassen werden, da symmetrisch äquivalente Atome über Symmetrieelemente voneinander abhängen.

Infolge der Ableitung aus der Quarzstruktur sind die acht daraus hervorgegangen „Subzellen“ wie im vorangegangenen Abschnitt zu diesem Zeitpunkt noch identisch. Um ein  $\beta$ -Eukryptitmodell daraus abzuleiten, müssen wiederum die Hälfte der Si-Atome in Al umbenannt werden. Das resultierende Modell muss die oben formulierten Kriterien erfüllen. In einem fünfschrittigen Verfahren folgt nun systematisch die Ableitung:

1. Ein Si wurde willkürlich heraus gegriffen. In diesem Fall Si1.
2. Zu diesem wurden mit Hilfe des Dialogs „Nachbarn suchen“ in ZellTran die nächsten vier Si-Atome im Abstand von etwa 3 Å lokalisiert. Die gefundenen vier Si-Atome wurden auf Grund der LOEWENSTEIN'schen Regel in Al-Atome umbenannt.
3. Zu den vier Al-Atomen wurden ebenfalls die jeweils nächsten vier Si-Nachbarn lokalisiert. Zur Erfüllung der LOEWENSTEIN'schen Regel dürfen diese Si-Atome *nicht* in Al-Atome umbenannt werden. Folglich waren zu diesem Zeitpunkt bereits 11 Si- und vier Al-Atome von den insgesamt 24 festgelegt, und zwar: Si1, Si3, Si7, Si10, Si11, Si12, Si14, Si15, Si16, Si17, Si19, Al1, Al2, Al3 und Al4.
4. Abschließend musste getestet werden, ob man nun zur Erfüllung eines der Vektorsätze aus Tab. 5-3 weitere Si-Atome konsistent in Al umwandeln kann, ohne in Widersprüche zu geraten und während die LOEWENSTEIN'sche Regel weiterhin erfüllt bleibt.

Tab. 5-6 enthält alle Abhängigkeiten bezüglich jener 20 Si-Atome, die nach Schritt 3 noch vorhanden sind. Die 9 Si-Atome, die nach Schritt 3 noch nicht festgelegt sind, sind durch Unterstreichung hervor gehoben. In der letzten Spalte sind diejenigen Festlegungen für Si bzw. Al aufgeführt, die innerhalb einer Zeile konsistent bezüglich der genannten Vektorsätze durchführbar sind.

Z.B. ist es möglich, in Zeile 2 die Atome Si2, Si4, Si5 und Si8 gemäß Vektorsatz 3 in Al-Atome umzuwandeln, da keines der genannten Atome bereits auf Al oder Si festgelegt ist. Analog finden sich in allen Zeilen die möglichen, mit den genannten Vektorsätzen konsistenten Festlegungen auf Si bzw. Al.

Da im  $\beta$ -Eukryptit 12 der 24 Kationen Al sein müssen, müssen noch acht weitere Si in Al umgewandelt werden. Nur in Zeilen, in denen in der letzten Spalte konsistente Vektorsätze für Al aufgeführt sind, können zu einer entsprechenden Lösung beitragen. Allerdings müssen nach einer durchgeführten Umwandlung von Si in Al die Wirkungen in den anderen Zeilen verfolgt werden. Wenn wie im genannten Beispiel Si2, Si4, Si5 und Si8 gemäß Vektorsatz 3 zu Al-Atomen werden, müssen alle Zeilen, in denen diese Atome enthalten sind, auf Konsistenz der durch Vektorsatz 3 gegebenen Bedingungen geprüft werden.

Tab. 5-6: P 1-Modell: Liste der Atome, die durch die sechs verschiedenen Translationen mit den Atomen des vom Quarz abgeleiteten Modells verknüpft sind.

Unabhängige Atome	Über den jeweiligen Vektor abhängige Atome						Kombin. <sup>81</sup>
	( $\frac{1}{2}$ 0 0)	(0 $\frac{1}{2}$ 0)	( $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ )	( $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0)	( $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$ )	(0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ )	
<b>Si1</b>	<u>Si5</u>	Si3	<u>Si8</u>	Si7	<u>Si6</u>	<u>Si4</u>	Si 1-4
<b>Si2</b>	<u>Si6</u>	<u>Si4</u>	Si7	<u>Si8</u>	<u>Si5</u>	Si3	Si 1-4, Al 3
<b>Si3</b>	Si7	Si1	<u>Si6</u>	<u>Si5</u>	<u>Si8</u>	<u>Si2</u>	Si 1-4
<b>Si4</b>	<u>Si8</u>	<u>Si2</u>	<u>Si5</u>	<u>Si6</u>	Si7	Si1	Si 1-4, Al 1
<b>Si5</b>	Si1	Si7	<u>Si4</u>	Si3	<u>Si2</u>	<u>Si8</u>	Si 1-4, Al 4
<b>Si6</b>	<u>Si2</u>	<u>Si8</u>	Si3	<u>Si4</u>	Si1	Si7	Si 1-4
<b>Si7</b>	Si3	<u>Si5</u>	<u>Si2</u>	Si1	<u>Si4</u>	<u>Si6</u>	Si 1-4
<b>Si8</b>	<u>Si4</u>	<u>Si6</u>	Si1	<u>Si2</u>	Si3	<u>Si5</u>	Si 1-4, Al 2
<b>Si9</b>	Al2	Al1	Si14	<u>Si13</u>	Si12	Si11	Si 4
<b>Si10</b>	Si12	Si11	<u>Si13</u>	Si14	Al2	Al1	Si 1
<b>Si11</b>	Si14	Si10	Al2	Si12	<u>Si13</u>	<u>Si9</u>	Si 2-3
<b>Si12</b>	Si10	Si14	Al1	Si11	<u>Si9</u>	<u>Si13</u>	Si 2-3
<b>Si13</b>	Al1	Al2	Si10	<u>Si9</u>	Si11	Si12	Si 4
<b>Si14</b>	Si11	Si12	<u>Si9</u>	Si10	Al1	Al2	Si 1
<b>Si15</b>	Si17	Si16	Si20	Si19	<u>Si18</u>	Al4	Si 1,3
<b>Si16</b>	Si19	Si15	<u>Si18</u>	Si17	Si20	Al3	Si 1,3
<b>Si17</b>	Si15	Si19	Al4	Si16	Al3	<u>Si20</u>	Si 2
<b>Si18</b>	Al3	<u>Si20</u>	Si16	Al4	Si15	Si19	Si 4
<b>Si19</b>	Si16	Si17	Al3	Si15	Al4	<u>Si18</u>	Si 2
<b>Si20</b>	Al4	<u>Si18</u>	Si15	Al3	Si16	Si17	Si 4

In diesem Beispiel entstände bereits in Zeile 4 eine ungültige Abbildung von dem aus Si4 hervorgegangenen Al auf das bereits festgelegte Si7 durch den Vektor ( $\frac{1}{2}$  0  $\frac{1}{2}$ ). Diese Tatsache lässt sich auch dadurch erkennen, dass Vektorsatz 3 für Al nicht in der letzten Spalte aufgeführt ist. Die Aufgabe vereinfacht sich also darauf zu prüfen, ob in allen Zeilen, in denen durch eine konsistente Umbenennung nach Al einer Zeile die umbenannten Atome aufgeführt sind, derselbe Vektorsatz für eine konsistente Umbenennung zu finden ist.

<sup>81</sup> Atomsorte, mit der die genannten Vektorkombinationen in der jeweiligen Zeile konsistent erfüllbar sind. 1 = {(0 0 0), ( $\frac{1}{2}$  0 0), (0  $\frac{1}{2}$  0), ( $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ )}, 2 = {(0 0 0), ( $\frac{1}{2}$  0 0), ( $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$  0), (0  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ )}, 3 = {(0 0 0), (0  $\frac{1}{2}$  0), ( $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$  0), ( $\frac{1}{2}$  0  $\frac{1}{2}$ )}, 4 = {(0 0 0), ( $\frac{1}{2}$  0 0), (0  $\frac{1}{2}$  0), ( $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ )}

Nach diesem Verfahren wird schnell deutlich, dass es keine Möglichkeit einer über alle erforderlichen Zeilen konsistenten Umwandlung gibt. Tatsächlich gibt es überhaupt nur vier Zeilen – 2, 4, 5 und 8 – in Tab. 5-6, in denen Vektorsätze mit einer Umbenennung in A1 konsistent sind. Die für Umwandlung in A1 konsistenten Vektorsätze dieser vier Zeilen sind jedoch nicht identisch.

Schon daraus folgt nach dem hier Gesagten, dass es nicht möglich ist, ein Strukturmodell zu finden, das einen der Vektorsätze und gleichzeitig die LOEWENSTEIN'sche Regel erfüllt. Die aus den Pseudoauslöschungen des Beugungsbildes zu entnehmenden zusätzlichen Translationen sind unter den in 5.3.2.3 genannten vier Bedingungen (Quarzmodell, LOEWENSTEIN'sche Regel, zusätzliche Translationen gemäß einem Vektorsatz, Abbildung nur gleicher Atome durch die Translationen) also selbst dann nicht zur Reduzierung der Zahl freier Parameter zu verwerten, wenn man die durch das Beugungsbild belegte hohe Symmetrie komplett fallen lässt.

Unabhängig von diesem negativen Befund bleibt allerdings festzuhalten, dass NIGGLIS Verfahren (1959) in der hier modifizierten Form in anderen Strukturanalysen möglicherweise mit größerem Erfolg zum Einsatz kommen kann, was die eingehendere Untersuchung daher trotzdem wertvoll erscheinen lässt.

### 5.3.3 Ableitung der 2. Konfiguration nach BÖHM

In Abschnitt 1.4.2.2 wurde das idealisierte  $\beta$ -Eukryptit-Strukturmodell nach SCHULZ UND TSCHERRY (1972a) vorgestellt. In 1.4.4.2 von der Überlegung BÖHMS berichtet, dass eine zweite Konfiguration hierzu existieren könnte, die mit der ersten in einem ähnlichen Verhältnis steht, wie die über das Dauphinéergesetz verknüpften Konfigurationen lq1 (low quartz 1) und lq2 des Tiefquarzes, wenn er nach einer Phasenumwandlung aus Hochquarz hervorgegangen ist. Auf dieser Basis hat der Autor Strukturfaktorrechnungen durchgeführt, die zu einem Beugungsbild mit ähnlichen Charakteristika führt, wie es vom  $\beta$ -Eukryptit bekannt ist.

Die Modellüberlegungen wurden auf Basis des idealisierten Modells durchgeführt, das keine Unterschiede zwischen  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern macht, denn die Abstände in den Tetraedern wurden gemittelt und nur ihre relative Orientierung bei der Modellentwicklung berücksichtigt. Hier soll nun das komplette Strukturmodell von TSCHERRY ET AL. (1972b) als Basis für die Ableitung einer zweiten Konfiguration dienen, um zu untersuchen, ob die beiden Konfigurationen äquivalent sind. Ist das der Fall, können die Überlegungen BÖHMS hinsichtlich einer möglichen Besetzungsmodulation dieser beiden Konfigurationen aufgegriffen werden, um als Basis für die Strukturanalyse der modulierten Struktur zu dienen.

Das oben genannte Dauphinéergesetz der Tiefquarzverzwillingung ist die 2-zählige Achse  $2_z$ , die in der Symmetrie der Tiefquarzdomänen ( $P 3_1 2 1$  oder  $P 3_2 2 1$ ) nicht enthalten ist, wohl aber in der des Hochquarzes ( $P 6_2 2 2$  oder  $P 6_4 2 2$ ). D.h., dass beim Übergang vom Hoch- in den Tiefquarz verloren gehende Symmetrieelement erscheint nun als Zwillingselement. Da die Raumgruppe von  $\beta$ -Eukryptit ( $P 6_2 2 2$  oder  $P 6_4 2 2$ ) die  $2_z$ -Achse bereits enthält, endet hier die mögliche Analogie zwischen  $\beta$ -Eukryptit und Quarz, denn die Anwendung einer 2-zähligen Achse auf die  $\beta$ -Eukryptit-Struktur führt naturgemäß zu einem identischen Modell. Trotzdem kann eine zweite Konfiguration existieren:

Gemäß dem idealisierten Modell von SCHULZ UND TSCERRY (1972a) befindet sich eine Hälfte der Atome des Hauptkanals in der Konfiguration lq1, die zweite Hälfte in der Konfiguration lq2. Folglich ist ein komplementäres Modell denkbar, in dem sich nun die erste Hälfte der Atome in lq2-Konfiguration befindet und die zweite Hälfte in lq1-Konfiguration. Im idealisierten Modell fallen die beiden Konfigurationen annähernd aufeinander, wenn man die Elementarzelle von einer Variante ausgehend um  $\frac{1}{2}c$  verschiebt. Im  $\beta$ -Eukryptit-Modell werden durch diese Operation aber  $\text{SiO}_4$ - auf  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder abgebildet und umgekehrt.

Die Gesamtoperation muss daher folgende Teilschritte umfassen:

- Verschiebung der Elementarzelle um  $\frac{1}{2}c$
- Umbenennung von Si in Al und umgekehrt
- Schrumpfung der neuen  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder auf typische Si-O-Abstände, da sie nach der Umbenennung noch typische Al-O-Abstände aufweisen, sowie Blähung der neuen  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder auf typische Al-O-Abstände.

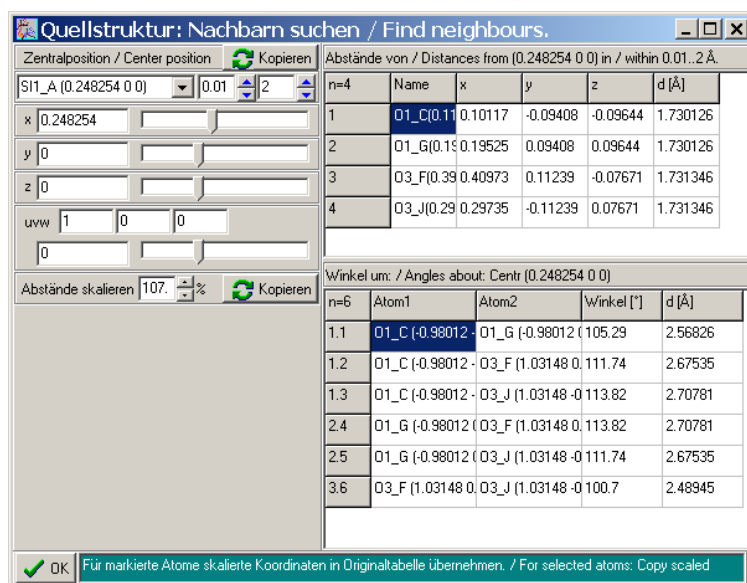


Abb. 5-11: Dialog zur Berechnung von Abständen und Winkeln. Das „Atmen“ der um die aktive Zentralposition gefundenen Baugruppe (obere Tabelle) erfolgt durch das Dialogfeld „Abstände skalieren“. Im abgebildeten Beispiel wurden die Abstände der Sauerstoffatome vom Atom Si1\_A in Richtung der Bindung um 107.1 % skaliert, um typische Al-O-Abstände einzustellen.

Die Umsetzung dieser Schritte wurde mit ZellTran bewerkstelligt. Zunächst wurden die Atome des Strukturmodells um  $\frac{1}{2}c$  verschoben. Danach wurde das Modul zur Berechnung von Abständen und Winkeln zur Durchführung des dritten Schrittes verwendet, das hierfür mit einem „Atmungsmodus“ ausgestattet wurde. In diesem Modul steht eine Liste aller in der Elementarzelle vorhandenen Atome zur Verfügung. Durch Auswahl



eines Atoms werden innerhalb des benutzerdefinierten Abstände-Fensters benachbarte Atome gesucht, und deren Abstände und Winkel zum Zentralatom werden in zwei kleinen Tabellen ausgegeben. Die dort aufgeführten Atome können nun in Richtung ihrer Abstandsvektoren von der Zentralposition um einen prozentualen Faktor verschoben werden. Auf diese Weise werden die Winkel innerhalb der Atomgruppe nicht verändert.

Die so verschobenen Atome können nun auf Knopfdruck zurück in die originale Atomtabelle kopiert werden. Da jedes Sauerstoffatom mit je einem Si- und einem Al-Atom verknüpft ist, genügt es, die koordinierten Sauerstoffatome der beiden unabhängigen Si-Atome zu verschieben. Die Tetraeder der Al-Atome werden dadurch automatisch komplementär verändert. Nun sind noch folgende Schritte durchzuführen, um die zum Ausgangsmodell komplementäre Konfiguration zu erhalten:

- Die verschobenen Atome sind als neue asymmetrische Einheit der Elementarzelle zu definieren.
- Die Li-Atome sind erneut um  $\frac{1}{2}c$  zu verschieben, um die typische Li-Verteilung auf die Si- und Al-Schichten des Ausgangsmodells wiederherzustellen.
- Das Atom LI3 ist parallel  $c$  zu verschieben, bis in etwa gleichgroße Abstände zu den nächsten vier Sauerstoffatomen vorliegen.

Beide Modelle können nun auf der Basis der gleichen Elementarzellenmetrik miteinander verglichen werden. Dazu wurde mit ZellTran ein Strukturvergleich durchgeführt. ZellTran sucht dabei zu jedem Atom in der Elementarzelle der ersten Struktur das nächstliegende Atom aus der Elementarzelle der zweiten Struktur, als wenn beide Zellen exakt überlagert wären. Der Abstand und der Abstandsvektor zwischen jedem Atompaar wird gespeichert und in der Atomtabelle von ZellTran für jedes Atom tabelliert. In Tab. 5-7 finden sich diese Informationen aus dem Vergleich der beiden Konfigurationen wieder.

Die größeren Unterschiede konzentrieren sich erwartungsgemäß auf die Sauerstoffatome und das LI3. Insgesamt sind sich die beiden Konfigurationen aber immer noch sehr ähnlich. Die Bindungsabstände und Winkel in der 2. Konfiguration sind denen des Ausgangsmodells ebenfalls ähnlich. Es bleibt zu testen, ob dieses Modell tatsächlich dem Ausgangsmodell gegenüber äquivalent ist. Dies wird in Verfeinerungen gegen die Beugungsdaten weiter unten in 5.4 untersucht. Wenn das Strukturmodell tatsächlich ein separates Minimum darstellt und dieses Minimum gleich tief ist (gleich kleine Residualwerte liefert) wie für das Literaturmodell, dann ist der Nachweis erbracht, dass tatsächlich zwei Konfigurationen in Frage kommen. Darauf aufbauend könnte dann die These einer Besetzungsmodulation dieser beiden Konfigurationen getestet werden.

Tab. 5-7: Vergleich der 2. Konfiguration mit dem Modell aus TSCHERRY ET AL. (1972b). X, Y, Z und D in relativen Koordinaten.

Konfiguration 2				TSCHERRY ET AL. (1972b)				Differenz	
Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z	D (Abstandsvektor)	Abstand
SI1	0.2511	0	0	SI1	0.2492	0	0	(0.0019 0 0)	d=0.02Å
SI2	0.2512	0.5024	0	SI2	0.2485	0.497	0	(0.0027 0.0054 0)	d=0.049Å
AL1	0.2492	0	0.5	AL1	0.2511	0	0.5	(-0.0019 0 0)	d=0.02Å
AL2	0.2485	0.497	0.5	AL2	0.2512	0.5024	0.5	(-0.0027 -0.0054 0)	d=0.049Å
O1	0.1011	0.9065	0.4018	O1	0.0866	0.8879	0.4243	(0.0145 0.0186 -0.0225)	d=0.307Å
O2	0.0855	0.3882	0.4232	O3	0.1051	0.3975	0.4041	(-0.0196 -0.0093 0.0191)	d=0.278Å
O3	0.4094	0.1135	0.4236	O2	0.3963	0.0976	0.4045	(0.0131 0.0159 0.0191)	d=0.264Å
O4	0.4005	0.5994	0.4099	O4	0.4082	0.6108	0.4168	(-0.0077 -0.0114 -0.0069)	d=0.131Å
LI1	0	0	0.5	LI1	0	0	0.5	(0 0 0)	-
LI2	½	0	0	LI2	0.5	0	0	(0 0 0)	-
LI3	½	0	0.3445	LI3	0.5	0	0.324	(0 0 0.0205)	d=0.229Å

### 5.3.4 Ableitung aus dem Tiefquarzmodell

Im Zuge der Untersuchungen zur Möglichkeit der Berücksichtigung von zusätzlichen Translationen (Abschnitt 5.3.2) war unter anderem die Verträglichkeit der auf die Überstruktur des  $\beta$ -Eukryptits ausgedehnten Quarzstruktur mit strukturellen Translationen getestet worden. Während diese Ergebnis negativ war, führte ein Modellverfeinerungsversuch zu einem überraschend guten Ergebnis (Abschnitt 5.4.1), so dass die Ableitung des Strukturmodells hier angegeben werden soll.

Als Ausgangspunkt wurde das von WILLY ET AL. (1988) veröffentlichte Modell herangezogen, das mit der Symmetrie  $P 3_2 2 1$  angegeben ist. Für die Expansion auf die Überstrukturzelle des  $\beta$ -Eukryptits wurde die Transformationsmatrix T angewendet.

$$T = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

F 5-8

Durch die Verdoppelung der c-Gitterkonstante dreht sich der Drehsinn der Schraubachse analog zur Situation des  $\beta$ -Eukryptits um, während natürlich der Drehsinn der Doppel-

helizes (hier: „Rechts- $\beta$ -Eukryptit“) davon unberührt bleibt, so dass sich die Raumgruppe nach  $P 3_1 2 1$  ändert. In der asymmetrischen Einheit dieser größeren Zelle existieren 14 unabhängige Gerüstatome. Die Li-Atome werden hierbei nicht generiert, werden aber im Verlaufe der Strukturanalyse unter Verwendung von Differenz-Fouriersynthesen ergänzt.

Auch diese Struktur wurde mit der Struktur nach TSCHERRY ET AL. verglichen. Tab. 5-8 ist zu entnehmen, dass die Unterschiede zwischen dem Modell des  $\beta$ -Eukryptits und dem aus dem Tiefquarz abgeleiteten Modell rein quantitativ ist. Zu jedem Gerüstatom des einen Modells hat ZellTran ein ähnlich positioniertes Atom aus dem anderen Modell gefunden. Die Abstände sind allerdings mit bis  $0.6 \text{ \AA}$  z.T. bereits erheblich.

Tab. 5-8: Vergleich der aus dem Tiefquarz abgeleiteten Struktur mit dem Modell des  $\beta$ -Eukryptits.

WILL ET AL. (1988)				TSCHERRY ET AL. (1972b)				Abstand
Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z	
SI1_A	0.23505	0	0.333333333	SI1_A	0.2492	0	0	d=0.148Å
SI2_A	0.23505	0.5	0.33333	SI2_A	0.2485	0.497	0	d=0.159Å
SI3_A	0.73505	0	0.33333	SI1_D	0.7508	0	0	d=0.165Å
AL1_A	0.23505	0	0.83333	AL1_A	0.2511	0	0.5	d=0.168Å
AL2_A	0.23505	0.5	0.83333	AL2_A	0.2512	0.5024	0.5	d=0.158Å
AL3_A	0.73505	0	0.83333	AL1_D	0.7489	0	0.5	d=0.145Å
O1_A	0.20695	0.1337	0.3928	O1_G	0.1987	0.0866	0.09093	d=0.576Å
O2_A	0.20695	0.1337	0.8928	O1_E	0.1987	0.1121	0.57573	d=0.269Å
O3_A	0.20695	0.6337	0.3928	O4_G	0.2026	0.5918	0.08343	d=0.497Å
O4_A	0.20695	0.6337	0.8928	O4_E	0.2026	0.6108	0.58323	d=0.345Å
O5_A	0.70695	0.1337	0.3928	O3_G	0.7076	0.1051	0.07073	d=0.328Å
O6_A	0.70695	0.1337	0.8928	O2_E	0.7013	0.0976	0.59553	d=0.535Å
O7_A	0.70695	0.6337	0.3928	O2_G	0.7013	0.6037	0.07113	d=0.317Å
O8_A	0.70695	0.6337	0.8928	O3_E	0.7076	0.6025	0.59593	d=0.525Å

Dieses Modell wurde in einer Zwillingsverfeinerung mit der  $2_z$ -Achse als Zwillings-element einer Modellverfeinerung gegen die Raumtemperaturdaten unterzogen, deren Ergebnisse weiter unten gezeigt werden.

## 5.4 Strukturanalysen

In den Beugungsdaten der Raumtemperaturphase konnten keine Belege für Abweichungen von der hexagonalen Symmetrie gefunden werden. Die möglichen zusätzlichen Translationen können nicht zur Reduzierung von Parametern in einer Strukturanalyse herangezogen werden. Trotzdem ist der Verdacht noch nicht ganz ausgeräumt, dass die modulierte Struktur und im Zusammenhang damit auch die Raumtemperaturphase des  $\beta$ -Eukryptits (Typ 3) eine geringere Symmetrie besitzen könnte. Es ist aufgrund des ungewöhnlichen Beugungsbildes der modulierten Phase möglich, dass die Beugungsdaten von Drillingen stammen, die als kleine Domänen mit strenger 3-zähliger Orientierung zueinander aus der Hochphase hervorgegangen sind.

Diese Domänen könnten orthorhombische oder monokline Symmetrie haben. Die überlagerten Beugungsbilder orthorhombischer Domänen mit geeignetem  $a/b$ -Verhältnis und der Symmetrie  $C 2 2 2$  würden sich exakt zu einem hexagonalen Gitter ergänzen. Monokline Domänen könnten eine exakte pseudohexagonale Gittermetrik besitzen und sich durch eine 3-zählige Drillingsachse zu einem pseudohexagonalen Bild ergänzen. Da sich keine Hinweise auf geringere als hexagonale Symmetrie im Beugungsbild belegen lassen, wäre in beiden Fällen vorausgesetzt, dass die Drillinge in gleichen Volumenanteilen von  $1/3:1/3:1/3$  auftreten.

Die Alternative zu diesem Szenario wäre, dass das eigentümliche Beugungsbild der modulierten Struktur doch hexagonal ist. Das würde bedeuten, dass zwischen den Modulationswellen im Kristall Phasenbeziehungen herrschen, die nur für die beobachteten Satelliten nennenswerte Strukturparameter erzeugen. Anders herum ausgedrückt müsste das Fehlen von jeweils vier der erwarteten sechs Satelliten um einen  $a$ -Reflex als systematische Auslöschung verstanden werden. Wenn dem so wäre, bestünde keinerlei Grund mehr, für irgendeine der temperaturabhängig auftretenden Phasen die hexagonale Symmetrie anzuzweifeln.

Beide Interpretationsmodelle erscheinen recht unwahrscheinlich bzw. stark konstruiert. Trotzdem lassen die experimentellen Beobachtungen kaum Spielraum für andere Interpretationen. Es ist daher eine wichtige Aufgabe dieses Abschnittes, verschiedene Modelle gegen die vorhandenen Daten abzugleichen. Gelingt es, zu sinnvollen Strukturmodellen zu gelangen, bietet es sich an, die Befunde mit Modellen in der Literatur bzw. auch untereinander zu vergleichen, um die strukturell zugrunde liegenden Mechanismen für die Phasenabfolge des  $\beta$ -Eukryptit aufzuklären.

### 5.4.1 Verfeinerungsergebnisse: Übersicht

Das von TSCHERRY ET AL. (1972a) publizierte Strukturmodell stellt nach obigen Überlegungen nur eines von mehreren zu testenden Startmodellen für die durchzuführenden Verfeinerungen dar. Außerdem ist es stets sinnvoll, die gängigen Methoden zur Strukturlösung einzusetzen, um auf völlig unvoreingenommenem Wege ein Startmodell aufzufinden.

Eine Strukturlösung wurde mit Shelxs (SHELDRIK, 1997) und Sir97 (ALTOMARE ET AL., 1999) im Rahmen der kristallographischen Benutzeroberfläche WinGX (FARRUGIA, 1999) angegangen. Für keinen der drei Datensätze (Katowice Raumtemperatur, CAD4 Raumtemperatur, CAD4 345 °C) konnten Lösungen gefunden werden, die einigermaßen akzeptable Residualwerte erhielten, was im Falle von Sir97 von der ausdrücklichen Meldung begleitet war, dass keine Lösung gefunden werden konnte.

Überlegungen, die Struktur aus anderen SiO<sub>2</sub>-Strukturen wie z.B. der Tridymitstruktur (Abschnitt 1.2) abzuleiten, scheitern z.B. daran, dass die völlig andere Verkettung der Tetraeder in diesen Strukturen zu anderen Schichtabständen senkrecht zur c-Achse führt und keine 6<sub>4</sub>- bzw. 6<sub>2</sub>-Schraubenachse enthalten ist bzw. eine ganz andere Symmetrie vorliegt. Neben der Einhaltung der LOEWENSTEIN'schen Regel erscheinen die querverketteten Doppelhelices des Quarzes daher unstrittig das elementare Bauprinzip zu sein, auf dem mögliche Strukturmodelle basieren müssen. Aus den gleichen Gründen wurden weitere Versuche einer direkten Strukturlösung nicht verfolgt.

In Tab. 5-9 sind die erzielten R-Werte<sup>82</sup> für einige getestete Modelle im direkten Vergleich aufgelistet. Die Sortierung trennt die Modelle für verschiedene Datensätze, da der abschließend zu erzielende R-Wert wesentlich von der Qualität der Daten mitgeprägt wird und ein direkter Vergleich der R-Werte verschiedener Modelle daher nur bezüglich der gleichen Daten zulässig ist. Für sämtliche Modelle wurden alle Atomkoordinaten, anisotrope Temperaturfaktoren und der Extinktionsparameter verfeinert. Für letzteren wurden stets deutlich positive Werte erzielt und beobachtet, dass die R-Werte nach seiner Einbeziehung in die Verfeinerung einen merklichen Sprung von 2 – 3 % machten. Das belegt, dass die Datensätze erheblich von Extinktion betroffen waren, was übrigens auch von GUTH (1979) verzeichnet wurde und darauf hindeutet, dass der Kristall trotz mehrtägigen Schleifens einen eher groben Mosaikbau aufweist.

<sup>82</sup> Der Residualwert  $R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$  basiert auf Reflexen, deren Strukturformfaktoren  $F_o > 4\sigma(F_o)$  ist,  $R1_{all}$  ist identisch definiert, aber basiert im Unterschied zu  $R1$  auf allen Reflexen.

Weiterhin ist berichtenswert, dass der von Shelx berechnete „Flackparameter“ in allen Fällen eindeutig eine der beiden möglichen enantiomorphen Raumgruppen (z.B. P 6<sub>4</sub> 2 2 statt P 6<sub>2</sub> 2 2) bestätigte. Dies wurde dadurch getestet, dass aus dem optimierten Modell die dazu enantiomorphe Struktur berechnet wurde und anschließend eine Verfeinerungsrechnung erfolgte. Der Flackparameter sprang dadurch ins andere Extrem, was zum Vorschlag des Programms führte, die Struktur erneut zu invertieren.

Tab. 5-9: Vergleich der R-Werte verschiedener Verfeinerungsrechnungen. Verfeinert wurden jeweils alle Positionen, anisotrope Temperaturfaktoren und der Extinktionsparameter. Diskussion der Modelle in nachfolgenden Abschnitten.

Nr.	Daten	Modell, Modellentwicklung in Abschnitt	s. Abschnitt	Raumgruppe	R1/ R1 <sub>all</sub> [%] <sup>82</sup>
1	Katowice, RT	TSCHERRY ET AL., ohne Li-Mischbesetzung <sup>83</sup> , 1.4.2, 5.3.3	5.4.2, 5.4.3	P 6 <sub>4</sub> 2 2	4.20 / 4.41
2		Tiefquarz, WILL ET AL.(1988), 5.3.4	5.4.3	P 3 <sub>1</sub> 2 1	4.21 / 4.61
3	CAD4, RT	TSCHERRY ET AL., ohne Li-Mischbesetzung, 1.4.2, 5.3.3	5.4.2, 5.4.3	P 6 <sub>4</sub> 2 2	3.72 / 6.08
4		TSCHERRY ET AL., mit Li-Mischbesetzung (mit und ohne Abhängigkeiten zwischen SOF(Li)), 1.4.2, 5.3.3	5.4.2, 5.4.3	P 6 <sub>4</sub> 2 2	3.67 / 5.83
5		TSCHERRY ET AL. Transformiert, kein Drilling, 5.4.3	5.4.3	C 2 2 2	5.06 / 8.84
6		TSCHERRY ET AL. Transformiert, Drilling, 5.4.3	5.4.3	C 2 2 2	5.04 / 8.84
7		2. Konfiguration aus Modell Nr. 3, 5.3.3	5.4.5	P 6 <sub>4</sub> 2 2	5.16 / 7.35
8	CAD4, 345 °C	GUTH UND HEGER (1979), Transformiert in Überstrukturzelle, mit Li-Mischbesetzung, 5.3.1.1	5.4.6	P 6 <sub>4</sub> 2 2	3.85 / 5.08
9		TSCHERRY ET AL., mit Li-Mischbesetzung, 1.4.2, 5.3.3	5.4.6	P 6 <sub>4</sub> 2 2	5.22 / 6.52
10		Wie Nr. 8, aber gegen reine ω-Scan-Daten, 5.3.1.1	5.4.6	P 6 <sub>4</sub> 2 2	4.01 / 10.10

Der Blick auf Tab. 5-9 macht für die Raumtemperaturphase deutlich, dass das optimierte Modell, das auf dem Strukturvorschlag von TSCHERRY ET AL. (1972b) beruht, die beste Lösung in der Modellreihe darstellt. Wenn auch das trigonale Modell für den Datensatz aus Katowice annähernd gleich gute R-Werte liefert, besteht dadurch kein Grund, das niedriger symmetrische Modell zu bevorzugen.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Verfeinerung des Modells von TSCHERRY ET AL. für die mittlere Struktur der modulierten Phase nicht konvergierte, obwohl das auf dem

<sup>83</sup> „Mischbesetzung“: Neben Li1, Li2 und Li3 aus TSCHERRY ET AL. wurden die drei alternativen Positionen für Li eingeführt, die ebenfalls in den Kanälen liegen. Die Besetzungsfaktoren von je zwei im gleichen Kanal liegenden wurden dann entweder in einer Form abhängig verfeinert, dass ihre Summen jeweils konstant blieben oder sie wurden völlig unabhängig voneinander verfeinert.

Hochphasenvorschlag von GUTH UND HEGER (1979) basierende, erfolgreich verfeinerte Modell sich nicht sehr gravierend von dem ersteren unterscheidet, wie aus Abschnitt 5.3.1.1 hervorgeht und in Abschnitt 5.4.6 explizit diskutiert wird.

Die Signifikanz dessen, dass Extinktion eine erhebliche Rolle in den Daten spielen muss, wird durch die nun beschriebene, spezielle Reihe von Verfeinerungen belegt. Auf Basis der Modelle mit bzw. ohne Extinktionsparameter und jeweils ohne freigegebene Li-Besetzungsfaktoren wurden R-Werte für verschiedene Teildatensätze berechnet. Der Datensatz CAD4-RT wurde in drei verschiedene Reflexgruppen separiert, gegen die die in Tab. 5-10 angegebenen R-Werte ermittelt wurden. Während die R-Werte auf Basis der a- und c-Reflexe für beide Modelle sich kaum unterscheiden, ist ein dramatischer Unterschied bei den Quarzreflexen zu verzeichnen. Da die Quarzreflexe im Mittel um mehrere Größenordnungen stärker sind als die Überstruktureflexe und starke Reflexe stärker von Extinktion betroffen sind, belegen diese Zahlen sehr klar, dass die Extinktion einen erheblichen Einfluss auf die Daten hat.

Tab. 5-10: R-Wert R1 gerechnet gegen verschiedene Teildatensätze von CAD4-RT mit und ohne Extinktionsparameter.

	Alle Reflexe	Quarzreflexe	c-Reflexe	a-Reflexe
Ohne EXTI	5.90	6.89	3.53	4.45
Mit EXTI	3.91	3.72	3.26	4.69

#### 5.4.2 Vergleich der TSCERRY ET AL.-basierten Modelle für verschiedene RT-Datensätze

Die in Tab. 5-9 aufgelisteten besten, hexagonalen Modelle Nr. 1 (Katowice) und Nr. 3 (CAD4), die gegen Raumtemperaturdaten optimiert wurden, wurden gleichfalls mit ZellTran verglichen. Für die Sauerstoffatome wurden mit maximal 0.004 Å die größten Abweichungen in den Positionen gefunden. Sie sind allerdings, da es sich um den gleichen Kristall handelt und da die thermischen Schwingungsellipsoide wesentlich größere Durchmesser haben, nicht signifikant. Die Modelle können daher hinsichtlich der Positionen als identisch betrachtet werden.

Die thermischen Schwingungsellipsoide werden hier nur in Form der von Shelx berechneten Hauptachsen der mittleren atomaren Verschiebungsquadrate verglichen (Tab. 5-11). Dieser Vergleich dient erneut nicht dazu, strukturelle Unterschiede aufzudecken, da es sich ja um den gleichen Kristall bei gleicher Temperatur handelt. Vielmehr kann hiermit ein Eindruck davon gewonnen werden, wie sich das Fehlen der Absorptionskorrektur beim ersten

Datensatz (CAD4, RT) bzw. das Anwenden der Absorptionskorrektur beim zweiten (Katowice) auf die Reproduzierbarkeit der optimierten Parameter auswirkt.

Tab. 5-11: Das hexagonale Modell nach Optimierung gegen die beiden RT-Datensätze: Vergleich der Hauptachsen der mittleren atomaren Verschiebungsquadrate. Die Standardabweichungen werden von Shelx nicht angegeben, liegen aber für die Gerüstatome bei  $10^{-4}$ , für die Li-Atome bei  $10^{-3}$ .

Atom	CAD4-RT			Katowice		
	U1	U2	U3	U1	U2	U3
Si1	0.0056	0.0053	0.0053	0.0054	0.0051	0.0048
Al1	0.0057	0.0057	0.0054	0.0056	0.0056	0.0047
Si2	0.0062	0.0054	0.0052	0.0057	0.0055	0.0048
Al2	0.0058	0.0052	0.0051	0.0057	0.0054	0.0044
O1	0.0219	0.0114	0.0053	0.0214	0.0112	0.0050
O2	0.0250	0.0104	0.0057	0.0241	0.0104	0.0053
O3	0.0226	0.0119	0.0057	0.0220	0.0116	0.0053
O4	0.0234	0.0118	0.0056	0.0229	0.0115	0.0053
Li1	0.0237	0.0157	0.0094	0.0219	0.0137	0.0084
Li2	0.0302	0.0197	0.0103	0.0285	0.0205	0.0095
Li3	0.0259	0.0182	0.0105	0.0238	0.0168	0.0104

Die in Tab. 5-11 für beide optimierten Modelle aufgelisteten Werte unterscheiden sich nicht signifikant. Der Einfluss der Absorption auf die Daten macht sich also nicht bemerkbar – ein Ergebnis, das zwar durchaus angesichts der ausschließlich schwachen Streuer nicht überrascht, aber infolge des großen mittleren Kristalldurchmessers von 0.7 mm nicht selbstverständlich war. Es sei noch vermerkt, dass die Standardabweichungen der anisotropen Temperaturfaktoren (wie auch der anderen Parameter) für den Datensatz aus Katowice um den Faktor 2 bis 3 größer sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass letzterer nur bis zu deutlich geringeren Beugungswinkeln aufgezeichnet wurde.

Für beide Modelle wurden auch die Besetzungsfaktoren der Li-Positionen verfeinert. Hintergrund dafür ist die Beobachtung von GUTH UND HEGER (1979), dass bei Raumtemperatur zwar fast 100 % des Li lokalisiert werden konnte, in der Hochphase dagegen nur noch ein Bruchteil von ca. 90 %. Für den hier untersuchten Kristall ist schon deshalb ein verminderter Wert zu erwarten, weil die chemischen Analysen von Individuen der gleichen Charge einen Al-Unterschuss nachgewiesen haben (Abschnitt 1.5.2). Demnach ist eine chemische Zusammensetzung von ca.  $\text{Li}_{0.95}\text{Al}_{0.95}\text{Si}_{1.05}\text{O}_4$  zu erwarten.



Während die Streufaktorkurven für  $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  zu ähnlich sind, um diese Abweichung von der Idealzusammensetzung in den Besetzungsfaktoren nachweisen zu können, wurde für Li trotz seiner geringen Streustärke dieser Versuch unternommen – ein Versuch, der letztlich nur durch den in Abschnitt 5.3.1.2 belegten Einfluss des Li auf die Schicht HK3 zu rechtfertigen ist. In beiden Fällen resultiert nach Freigabe der Besetzungsfaktoren für Li im Rahmen des Modells von TSCHERRY ET AL. ein signifikanter Unterschuss:  $\text{Li}_{0.805(14)}$  im Falle der Katowice-Daten,  $\text{Li}_{0.830(8)}$  im Falle der CAD4-Daten. Die Übereinstimmung der Werte innerhalb  $2\sigma$  unterstreicht die Signifikanz des Ergebnisses<sup>84</sup>.

Gegen die CAD4-RT-Daten wurde nun auch eine Mischbesetzung aller sechs möglichen Strukturkanalpositionen für das Li untersucht, da es möglich ist, dass der fehlende Anteil des Li sich in den drei weiteren in Frage kommenden, von TSCHERRY ET AL. als nicht besetzt ermittelten Positionen befindet. Sie wurden in das Strukturmodell eingeführt. Die Besetzungsparameter von je zwei im gleichen Kanal befindlichen Atomen wurden mit Hilfe von *Fvar*-Variablen in einer Abhängigkeit verfeinert, durch die die Summen der Besetzungsfaktoren jeweils konstant blieben. Die Li-Atome hatten dadurch „freie Wahl“, sich in verschiedenen Proportionen auf die kristallographisch unterschiedlichen Positionen zu verteilen.

Die Verfeinerung führte zwar tatsächlich zu etwas besseren R-Werten (Modell Nr. 4), aber die Temperaturfaktoren der zusätzlich eingeführten Atome Li4, Li5 und Li6 wurden physikalisch unsinnig groß (Faktor 3 für die kleinste Hauptachse, Faktor 30 bis 50 für die größte), während die der ersten drei Li-Atome normal blieben. Das ist so zu verstehen, dass in diesem Modell die ohnehin geringe Elektronendichte an den neuen Positionen auch noch massiv „verschmiert“ wurde. Die aus den Besetzungsfaktoren SOF resultierende Verteilung über die sechs Positionen lieferte die Summenwerte  $\text{SOF}(\text{LI1}+\text{LI2}+\text{LI3}):\text{SOF}(\text{LI4}+\text{LI5}+\text{LI6}) = 0.93(1):0.07(1)$ . Führt man die Rechnung ohne Abhängigkeiten durch, resultiert  $\text{SOF}(\text{LI1}+\text{LI2}+\text{LI3}):\text{SOF}(\text{LI4}+\text{LI5}+\text{LI6}) = 0.91(2):0.06(2)$  und  $\Sigma\text{Li} = 0.97(3)$ .

Es fällt auf, dass das beide Modellrechnungen sehr gut übereinstimmende Werte für die Li-Verteilung liefern. Für die unbeschränkte Verfeinerung erreicht  $\Sigma\text{Li}$  darüber hinaus einen Wert, der mit dem erwarteten Wert von 0.95 sehr gut übereinstimmt. Da sich aber die R-Werte wie übrigens auch die Positionen für diese beiden Modelle praktisch nicht von dem Modell nach TSCHERRY ET AL. unterscheiden und die Temperaturfaktoren der hinzugefügten Li-Atome physikalisch fragwürdig sind, ist das Modell mit den drei Li-Positionen nach TSCHERRY ET AL. zu bevorzugen. Es bleibt allerdings zu untersuchen, wie groß die Übereinstimmung

<sup>84</sup> Der Unterschied in den Standardabweichungen resultiert wiederum aus der höheren Auflösung der CAD4-Daten: Messung bis  $50^\circ\theta$   $\text{MoK}\alpha_1$  versus  $35^\circ\theta$ .

zwischen dem Strukturmodell von TSCHERRY ET AL. und dem hier verfeinerten Modell ist, um die Frage eventuell klarer beantworten zu können.

### 5.4.3 Zu den niedersymmetrischen Modellen für die RT-Phase

Das in Tab. 5-9 angegebene Startmodelle für die Rechnungen in der niedersymmetrischen Raumgruppe C 2 2 2 wurden mit ZellTran aus dem Modell von TSCHERRY ET AL. (1972a) abgeleitet. Die verwendete Transformationsmatrix T lautet:

$$T = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1/6 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad F\ 5-9$$

Auf eine eingehendere Beschreibung des Modells wird hier verzichtet, da auf die entsprechende Ableitung in GUTH (1979) verwiesen werden kann. Es sei nur darauf hingewiesen, dass relativ schlechte R-Werte erzielt wurden, obwohl im Gegensatz zu den Analysen von GUTH eine Drillingsverfeinerung durchgeführt werden konnte. Ein Vergleich der resultierenden Strukturmodelle aus den Verfeinerungen ohne (Nr. 5) bzw. mit Drillingsmodell (Nr. 6) mit ZellTran lieferte eine exakte Übereinstimmung innerhalb von 0.001 Å, die Parameter, die Drillingsanteile angeben, wurden zu 0.0026(4) und 0.0020(4) verfeinert, d.h., auch wenn diese Werte scheinbar signifikant sind, kann praktisch keine Verdrillingung nachgewiesen werden, da die statistischen Fehler in den Daten eher größer als 0.2 % sind.

Die Übereinstimmung zwischen dem C 2 2 2-Modell Nr. 5 und dem hexagonalen Modell (Nr. 3) wurde ebenfalls berechnet, wobei sich zeigte, dass die größten Abweichungen zwischen einzelnen Ortsparametern nur 0.007 Å betragen. D.h. dass trotz der durch die niedrigere Symmetrie erhöhten „Bewegungsfreiheit“ der Atomkoordinaten praktisch dieselbe, höhersymmetrische Struktur ermittelt wird, die auch das hexagonale Modell ergibt. Die hexagonale Schraubenachse bleibt also erhalten. Aus den Strukturanalysen in der Raumgruppe C 2 2 2 kann also wie schon für die Daten selber kein Hinweis auf eine Symmetrierniedrigung entnommen werden.

Da die Strukturmodelle direkt aus demjenigen von TSCHERRY ET AL. abgeleitet wurden, kann eingewendet werden, dass das Startmodell zu nahe an dem durch das Modell repräsentierten Minimum gelegen war, um ein anderes Ergebnis erzielen zu können. Vor diesem Hintergrund ist die Verfeinerung hervorzuheben, die von dem aus dem Tiefquarz abgeleiteten Modell ausging (Modell Nr. 2, Tab. 5-9). Da das grundlegende Bauprinzip querverketteter Doppelhelizes des Quarzes an sich nicht in Frage steht, stellt dieses Modell eine vergleichs-

weise große Abweichung von der Struktur nach TSCHERRY ET AL. dar. Der mit diesem Modell erzielte R-Wert ist genau so gut wie derjenige, der in der Raumgruppe P 6<sub>4</sub> 2 2 für Modell Nr. 1 erreicht wurde. Das allein lässt die niedrigere Symmetrie als nicht favorisiert erscheinen.

Eine Untersuchung der Unterschiede zwischen den beiden, gegen den gleichen Datensatz verfeinerten Modellen brachte das Ergebnis ans Licht, dass auch deren Ortsparameter sehr nahe beieinander liegen. Im Startmodell betragen die Unterschiede zwischen dem aus dem Tiefquarz abgeleiteten Modell und dem optimierten hexagonalen Modell noch ca. 0.15 Å für die Gerüstkationen und 0.33 bis 0.56 Å für die Sauerstoffatome. Für das optimierte verzwilligte Modell liegen diese Werte bei 0.005 bzw. 0.03 Å, der Zwillingsanteilparameter wurde zu 0.492(5) berechnet. Für das unverzwilligte Modell liegen die Unterschiede bei 0 für die Gerüstkationen bzw. 0.002 Å für die Sauerstoffatome. In beiden Fällen sind die Unterschiede viel kleiner als die Durchmesser der thermischen Schwingungsellipsoide.

Mit Rücksicht auf die identischen R-Werte muss also angenommen werden, dass die geringen Unterschiede zwischen dem verzwilligten Modell auf der einen Seite und dem unverzwilligten trigonalen bzw. dem hexagonalen Modell auf der anderen Seite nicht als signifikant angesehen werden kann. Im Vergleich der relativ stark abweichenden Modelle von Tiefquarz und  $\beta$ -Eukryptit stellt das auf Grundlage des TSCHERRY ET AL.-Vorschlags optimierte Modell daher das Minimum dar, in dem die im Tiefquarzmodell nicht enthaltene 2<sub>z</sub>-Achse durch die Verfeinerung „entdeckt wird“. Dies ist eine klare Aufforderung, die hexagonale Raumgruppe P 6<sub>4</sub> 2 2 zu favorisieren.

#### 5.4.4 Vergleich des optimierten RT-Strukturmodells Nr. 3 mit dem TSCHERRY ET AL.-Modell

Bezüglich der Positionen stimmen die Strukturmodelle Nr. 3 und 4 überein. Außerdem wurde bereits gezeigt, dass die Strukturmodelle sehr gut reproduzierbar sind, da bei wiederholter Messung auf zwei verschiedenen Geräten exakt das gleiche Modell berechnet wird (Nr. 1 und Nr. 3). Es genügt daher, die Ortsparameter nur eines der genannten Modelle mit denen aus TSCHERRY ET AL. (1972b) zu vergleichen. Ohne tieferen Grund wurde das Modell Nr. 3 hierfür ausgewählt.

Der Vergleich wurde wieder mit ZellTran durchgeführt. Dazu ist hier eine Erläuterung notwendig: Bei den meisten Strukturvergleichen in dieser Arbeit werden unterschiedliche Modelle auf Basis einer identischen Metrik verglichen. In diesem Falle weichen die Metriken etwas voneinander ab. Für den hier untersuchten Kristall sind  $a = 10.4926(6)$  Å und  $c = 11.1707(17)$  Å, für den von den genannten Autoren untersuchten sind  $a = 10.4818$  Å und  $c =$

11.1750 Å, d.h. sie unterscheiden sich um  $\Delta a = 0.1\%$  bzw.  $\Delta c = -0.04\%$ . Der Zellvergleich wird auf der Basis relativer Koordinaten durchgeführt, denen ein gemeinsames Bezugsachsensystem zugrunde liegen muss. Da mit ZellTran nur Zellen verglichen werden sollten, die eine annähernd identische Metrik haben, wird der Vergleich bezüglich des Achsensystems der zweiten Struktur (hier das Literaturmodell) durchgeführt, um die Abstände zwischen den Atompositionen in Einheiten des realen Raumes [Å] berechnen zu können. Sind die Metriken nicht identisch, führt dies zu einer Verzerrung der ersten Struktur, so dass im Endeffekt nicht die absoluten Positionen verglichen werden, sondern eher die relativen Topologien.

Da im vorliegenden Fall die Metriken nicht exakt übereinstimmen, werden die kartesischen Positionen der ersten Struktur um Beträge in der Größenordnung von maximal 0.1 % oder 0.001 Å verzerrt. Die berechneten Abstände sind daher zusätzlich zu den üblichen Standardabweichungen, die hier in der Größenordnung von  $10^{-4}$  Å liegen, mit einem systematischen Fehler von bis zu 0.001 Å behaftet.

Tab. 5-12: Vergleich des optimierten RT-Phasenmodells mit den Daten aus TSCHERRY ET AL. (1972b)

Atom	Modell Nr. 3 (CAD4-RT-Daten)			TSCHERRY ET AL.			Unterschiede	
	X	Y	Z	X	Y	Z	$\Delta(X\ Y\ Z)$	Abstand
SI1_A	0.24826(1)	0	0	0.2492	0	0	(0.00094 0 0)	d=0.01Å
AL1_A	0.25023(2)	0	0.5	0.2511	0	0.5	(0.00087 0 0)	d=0.009Å
SI2_A	0.24828(1)	0.49656(2)	0	0.2485	0.497	0	(0.00022 0.00044 0)	d=0.004Å
AL2_A	0.25132(1)	0.50264(2)	0.5	0.2512	0.5024	0.5	(-0.00012 -0.00024 0)	d=0.002Å
O1_A	0.08801(5)	0.19881(5)	0.24346(4)	0.0866	0.1987	0.2424	(-0.00141 -0.0001 -0.00107)	d=0.019Å
O2_A	0.60020(4)	0.69808(6)	0.25910(4)	0.6037	0.7013	0.2622	(0.0035 0.00322 0.0031)	d=0.05Å
O3_A	0.10488(4)	0.70587(6)	0.26148(4)	0.1051	0.7076	0.2626	(0.00022 0.00172 0.00112)	d=0.021Å
O4_A	0.59195(5)	0.20061(6)	0.25052(4)	0.5918	0.2026	0.2499	(-0.00015 0.00199 -0.00062)	d=0.023Å
LI1_A	0	0	0.5	0	0	0.5		
LI2_A	0.5	0	0	0.5	0	0		
LI3_A	0.5	0	0.3287(2)	0.5	0	0.324	(0 0 -0.00469)	d=0.052Å

Die im Vergleich berechneten Unterschiede sind insbesondere für die Sauerstoffatome und Li3 deutlich größer als 0.001 Å (Tab. 5-12), so dass Beträge und Richtungen der Abstände recht zuverlässig sind. Somit sind auch die Unterschiede zwischen dem Literaturmodell und dem hier ermittelten Modell deutlich größer als die Unsicherheit in den hier ermittelten Raumtemperaturmodellen untereinander. Es lohnt sich daher durchaus, einen genaueren Blick auf die Unterschiede zum Literaturmodell zu werfen.

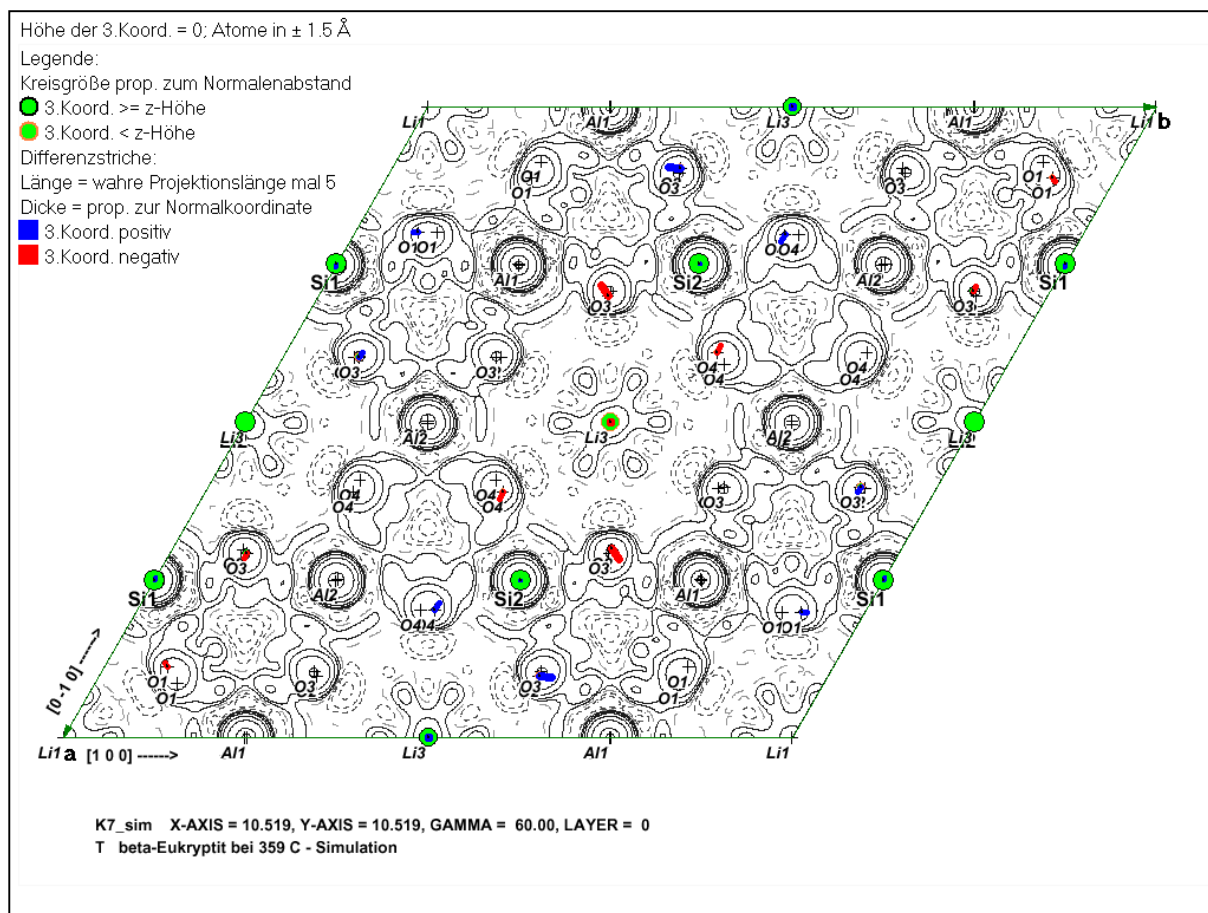


Abb. 5-12: KoSys-Darstellung der Differenzvektoren zwischen dem optimierten Modell Nr. 3 und dem Modell nach TSCHERRY ET AL. (1972c). Farblich eingezeichnet sind vor dem Hintergrund einer projizierten Elektronendichtekarte die Atome und die Differenzvektoren von Atomen, deren  $|z|$  sich innerhalb  $1.5 \text{ \AA}$  von der Ebene  $z = 0$  befinden. Im Vergleich mit Abb. 5-6 ist zu erkennen, dass die Vektorbeträge deutlich kleiner sind als dort, aber die Vektorrichtungen ganz ähnlich sind.

Hierzu wurde Abb. 5-12 unter Verwendung von KoSys erstellt. Wie in Abb. 5-6 ist eine auf Basis des TSCHERRY ET AL.-Modells berechnete und projizierte Elektronendichtekarte von  $\beta$ -Eukryptit hinterlegt. Darauf sind die Differenzvektoren aus Tab. 5-12 eingezeichnet. Ergiebig ist insbesondere ein Vergleich dieser Karte mit der ganz analogen Karte, die aus dem Vergleich der Literatur-Strukturmodelle der Hoch- und Raumtemperaturphase hervorging und in Abb. 5-6 (S. 243) gezeigt wurde, da das Erkennen von Veränderungsmustern im visuellen Vergleich weitaus einfacher ist als bei der Betrachtung der numerischen Werte:

Die Farbkodierung und die Überzeichnung der Differenzvektoren um den Faktor 5 ist in beiden Darstellungen identisch. Dadurch gestaltet sich der Vergleich recht übersichtlich: Einerseits sind die Beträge der Differenzvektoren hier erheblich kleiner als dort, doch andererseits ist das Muster der Verschiebungen auffallend ähnlich, wie vor allem an den Verschiebungsvektoren für die Sauerstoffatome zu erkennen ist. Die Sauerstoffatome nehmen also intermediäre Positionen zwischen denen eines sehr gut geordneten  $\beta$ -Eukryptits und de-

nen der Hochphase ein, und zwar deutlich näher an den ersteren gelegen. Das einzige Nicht-Sauerstoffatom mit deutlichem Verschiebungsbetrag ist Li3, dessen Verschiebungsvektor in Abb. 5-12 und Abb. 5-6 nicht gut zu erkennen ist, da er parallel  $z$  zeigt. Hier hilft der Blick auf die numerischen Werte in Tab. 5-12: Demnach ist der Li-Schwerpunkt gegenüber der Position im Modell von TSCHERRY ET AL. um  $0.05 \text{ \AA}$  in Richtung  $z = 1/3$  verschoben, d.h. in Richtung der Position, die es in der Hochphase einnimmt.

Das Gerüst des hier untersuchten Kristalls K7 zeigt also einen intermediären Zustand zwischen dem des gut geordneten Kristalls, der von TSCHERRY ET AL. (1972b) untersucht wurde, und dem der Hochphase des ebenfalls gut geordneten Kristalls von GUTH UND HEGER (1979). Dies entspricht voll und ganz der Erwartung, die sich aus dem  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell (S. 31) und der anhand des  $a/c$ -Verhältnisses (Tab. 1-6, S. 50) und der Umwandlungstemperaturen (Tab. 2-4, S. 102) vorgenommenen Einordnung des hier untersuchten Kristalls ergibt. Aus den geringen Verschiebungsbeträgen in Abb. 5-12 im Vergleich zu denen in Abb. 5-6 lässt sich in erster Näherung ablesen, dass der Zustand von K7 näher an demjenigen des Kristalls von TSCHERRY ET AL. (1972b) liegt als an demjenigen der Hochphase.

Mit einer Betrachtung der Temperaturfaktoren soll der Vergleich zwischen dem Strukturmodell von TSCHERRY ET AL. und dem hier gefundenen Modell Nr. 3 fortgesetzt werden. In Tab. 5-13 sind die Werte einander gegenübergestellt. Die Unterschiede sind insbesondere für die Gerüstkationen  $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  gering, was besonders für die äquivalenten, isotropen Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  zu erkennen ist. Die Temperaturfaktoren für drei der vier Sauerstoffatome sind deutlich größer als im Literaturmodell, aber nicht bemerkenswert anisotroper. Die anisotropen Temperaturfaktoren für die Li-Atome sind dagegen erheblich kleiner und auch für Li1 und Li2 deutlich anisotroper.

Für die isotropen Temperaturfaktoren wird dagegen bei allen Atomen gute Übereinstimmung erzielt, wobei diejenigen von TSCHERRY ET AL. offenbar einer isotropen Verfeinerung entnommen wurden ( $U_{\text{iso}}$ ), während diejenigen von Modell Nr. 3 äquivalente, isotrope Temperaturfaktoren ( $U_{\text{eq}}$ ) darstellen, die von Shelx aus den anisotropen Werten berechnet wurden. Über die Ursache für die Unterschiede lässt sich hier nur spekulieren. Es fällt auf, dass für einige Atomlagen offenbar andere Lagesymmetriebeschränkungen verwendet wurden, als sie hier von Shelx gesetzt wurden. Außerdem wurden für alle Parameter in Modell Nr. 3 wesentlich geringere Standardabweichungen erzielt und die Temperaturfaktoren der Sauerstoffatome sind untereinander viel ähnlicher als bei TSCHERRY ET AL..

Insgesamt lassen sich jedoch an den Temperaturfaktoren keine dramatischen, systematischen Unterschiede erkennen, so dass die Schwerpunktlagen offenbar stärkere Hinweise auf

die Einordnung in das  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell liefern als die Temperaturfaktoren. Ob das auch für die bei 345 °C gemessene Phase gilt, wird in Abschnitt 5.4.6 untersucht.

Tab. 5-13: Vergleich der Temperaturfaktoren aus Modell Nr. 3 (**fett**) und TSCERRY ET AL. (normal gedruckt).

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23	U <sub>iso</sub> / U <sub>eq</sub>
Si1	0.0063(4)	0.0042(4)	0.0038(6)	0.0021(2)	0	0	0.004(1)
	<b>0.00534(7)</b>	<b>0.00532(8)</b>	<b>0.0055(1)</b>	<b>-7E-5(5)</b>	<b>-3E-5(3)</b>	<b>0.00266(4)</b>	<b>0.0054(6)</b>
Al1	0.0058(4)	0.0029(8)	0.0038(6)	0.0015(4)	0	0	0.004(1)
	<b>0.00562(8)</b>	<b>0.00544(9)</b>	<b>0.0056(1)</b>	<b>0.00012(6)</b>	<b>6E-5(3)</b>	<b>0.00272(5)</b>	<b>0.00557(6)</b>
Si2	0.01(4)	0.0067(8)	0.007(6)	0.0033(4)	0.001(2)	0	0.005(1)
	<b>0.00529(7)</b>	<b>0.00544(8)</b>	<b>0.0061(1)</b>	<b>0</b>	<b>-0.00017(4)</b>	<b>0.00272(4)</b>	<b>0.0056(6)</b>
Al2	0.01(4)	0.0071(8)	0.007(6)	0.0038(4)	0.000(2)	0	0.005(1)
	<b>0.00568(7)</b>	<b>0.00524(9)</b>	<b>0.0052(1)</b>	<b>0</b>	<b>7E-5(5)</b>	<b>0.00262(4)</b>	<b>0.00541(6)</b>
O1	0.006(2)	0.009(1)	0.011(2)	0.0029(8)	-0.005(1)	0.002(2)	0.009(1)
	<b>0.0118(1)</b>	<b>0.0114(1)</b>	<b>0.0153(2)</b>	<b>-0.0006(1)</b>	<b>0.0067(1)</b>	<b>0.0057(1)</b>	<b>0.01285(8)</b>
O2	0.008(1)	0.008(2)	0.012(3)	0.004(1)	0.005(1)	-0.004(2)	0.009(1)
	<b>0.0138(1)</b>	<b>0.0112(2)</b>	<b>0.0177(2)</b>	<b>0.0026(1)</b>	<b>0.0089(1)</b>	<b>0.0074(1)</b>	<b>0.01369(8)</b>
O3	0.012(2)	0.015(2)	0.015(3)	0.008(1)	0.003(2)	0.001(2)	0.015(1)
	<b>0.0132(1)</b>	<b>0.0127(2)</b>	<b>0.0164(2)</b>	<b>0.0022(1)</b>	<b>0.0076(1)</b>	<b>0.0082(1)</b>	<b>0.01338(8)</b>
O4	0.009(2)	0.011(1)	0.012(6)	0.004(1)	0.008(2)	-0.002(2)	0.01(1)
	<b>0.0124(1)</b>	<b>0.012(2)</b>	<b>0.0171(2)</b>	<b>0.0016(1)</b>	<b>0.008(1)</b>	<b>0.0067(1)</b>	<b>0.01358(8)</b>
Li1	0.042(8)	0.03(2)	0.05(1)	0.017(8)	0	0	0.02(8)
	<b>0.011(7)</b>	<b>0.016(1)</b>	<b>0.024(1)</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.0079(6)</b>	<b>0.0163(6)</b>
Li2	0.05(8)	0.04(2)	0.06(2)	0.019(8)	0	0	0.019(9)
	<b>0.0127(8)</b>	<b>0.02(1)</b>	<b>0.03(2)</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.0098(6)</b>	<b>0.0201(7)</b>
Li3	0.021(8)	0.033(8)	0.03(1)	0.021(4)	0	0	0.018(5)
	<b>0.0182(10)</b>	<b>0.0129(7)</b>	<b>0.026(1)</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.0096(7)</b>	<b>0.0182(5)</b>

Der Vergleich zwischen dem hier gefundenen Raumtemperaturmodell Nr. 3 und dem von TSCERRY ET AL. ist auch hinsichtlich der Bindungsabstände und –winkel von Interesse. Insbesondere stellt sich hier die Frage, ob der in den chemischen Analysen anderer Individuen der gleichen  $\beta$ -Eukryptit-Charge gefundene Al-Unterschuss sich in den Bindungslängen Al-O widerspiegelt.

Tab. 5-14: Vergleich der Abstände und Winkel in Modell Nr. 3 (**fett**) gegenüber TSCHERRY ET AL. (normal gedruckt).

	d [Å] bzw. d 1-3 [Å]		Winkel [°]			d [Å] bzw. d 1-3 [Å]		Winkel [°]	
<b>Si1-O1 (2x)</b>	1.629	<b>1.6152(4)</b>			<b>Al1-O1 (2x)</b>	1.756	<b>1.7338(4)</b>		
<b>Si1-O3 (2x)</b>	1.609	<b>1.6175(4)</b>			<b>Al1-O2 (2x)</b>	1.726	<b>1.7240(4)</b>		
<b>O1-Si1-O1</b>	2.579	<b>2.5670(8)</b>	105.1	<b>105.24(4)</b>	<b>O1-Al1-O1</b>	2.659	<b>2.6455(8)</b>	98.7	<b>99.45(3)</b>
<b>O1-Si1-O3</b>	2.702	<b>2.7084(7)</b>	113.8	<b>113.82(3)</b>	<b>O1-Al1-O2</b>	2.889	<b>2.8921(6)</b>	112.6	<b>113.53(2)</b>
<b>O1-Si1-O3</b>	2.663	<b>2.6761(6)</b>	111.3	<b>111.74(2)</b>	<b>O1-Al1-O2</b>	2.887	<b>2.8854(8)</b>	112.6	<b>113.12(3)</b>
<b>O3-Si1-O3</b>	2.493	<b>2.4920(8)</b>	102.0	<b>100.76(4)</b>	<b>O2-Al1-O2</b>	2.782	<b>2.7256(9)</b>	107.8	<b>104.47(4)</b>
<b>Si2-O4 (2x)</b>	1.618	<b>1.6151(4)</b>			<b>Al2-O4 (2x)</b>	1.740	<b>1.7291(4)</b>		
<b>Si2-O2 (2x)</b>	1.618	<b>1.6145(4)</b>			<b>Al2-O3 (2x)</b>	1.758	<b>1.7304(4)</b>		
<b>O4-Si2-O4</b>	2.714	<b>2.7255(9)</b>	115.0	<b>115.08(4)</b>	<b>O4-Al2-O4</b>	2.858	<b>2.8718(9)</b>	111.3	<b>112.28(3)</b>
<b>O4-Si2-O2</b>	2.712	<b>2.7105(6)</b>	114.8	<b>114.13(2)</b>	<b>O4-Al2-O3</b>	2.842	<b>2.8281(6)</b>	106.9	<b>105.88(3)</b>
<b>O4-Si2-O2</b>	2.490	<b>2.4761(7)</b>	101.1	<b>100.12(3)</b>	<b>O4-Al2-O3</b>	2.799	<b>2.7608(7)</b>	109.5	<b>109.44(2)</b>
<b>O2-Si2-O2</b>	2.649	<b>2.7081(10)</b>	110.6	<b>114.01(4)</b>	<b>O3-Al2-O3</b>	2.918	<b>2.9035(9)</b>	112.9	<b>114.06(3)</b>
<b>Si1-O1-Al1</b>	3.218	<b>3.3103(2)</b>	146.1	<b>146.88(3)</b>	<b>Li2-O3 (4x)</b>	2.077	<b>2.0358(5)</b>		
<b>Si2-O2-Al1</b>	3.193	<b>3.1937(2)</b>	147.7	<b>146.12(4)</b>	<b>O3-Li2-O3</b>	2.439	<b>2.4920(8)</b>	74.6	<b>75.48(2)</b>
<b>Si2-O4-Al2</b>	3.221	<b>3.2220(3)</b>	149.8	<b>148.9(3)</b>	<b>O3-Li2-O3</b>	3.780	<b>3.7417(10)</b>	134.6	<b>133.56(3)</b>
<b>Si1-O3-Al2</b>	3.236	<b>3.2412(3)</b>	152.3	<b>150.97(3)</b>	<b>O3-Li2-O3</b>	3.625	<b>3.5978(9)</b>	124.3	<b>124.17(2)</b>
<b>Li1-O1 (4x)</b>	2.025	<b>2.0035(5)</b>			<b>Li3-O2 (2x)</b>	2.057	<b>2.0041(10)</b>		
<b>O1-Li1-O1</b>	3.636	<b>3.6210(10)</b>	129.9	<b>129.29(3)</b>	<b>Li3-O4 (2x)</b>	2.037	<b>2.0232(10)</b>		
<b>O1-Li1-O1</b>	2.659	<b>2.6455(8)</b>	83.0	<b>82.63(2)</b>	<b>O2-Li3-O4</b>	2.490	<b>2.4761(7)</b>	75.3	<b>75.88(2)</b>
<b>O1-Li1-O1</b>	3.444	<b>3.4642(11)</b>	118.7	<b>119.66(3)</b>	<b>O2-Li3-O2</b>	3.654	<b>3.6000(11)</b>	127.67	<b>127.8(1)</b>
					<b>O4-Li3-O4</b>	3.693	<b>3.6500(10)</b>	131.6	<b>128.9(1)</b>
					<b>O2-Li3-O4</b>	3.649	<b>3.6284(8)</b>	128	<b>128.57(2)</b>

In Tab. 5-14 sind die in TSCHERRY ET AL. angegebenen Größen denen von Modell Nr. 3 gegenübergestellt. Insgesamt sind die Änderungen gegenüber dem Literaturmodell recht klein, so dass keine prinzipiellen strukturellen Änderungen zu verzeichnen sind. Etwas auffällig ist die Tatsache, dass die Si-O- und Al-O-Abstände innerhalb je eines Tetraeders in Modell Nr. 3 einander ähnlicher sind als im Literaturmodell. Gleichzeitig sind die Bindungswinkel in den  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern einander näher gerückt, die in den  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern dagegen etwas auseinander.

Ein anderes Ergebnis resultiert aus der Betrachtung der Si-O und Al-O-Abstände. Während sich die mittleren Si-O-Abstände mit 1.6156(4) Å für Modell Nr. 3 bzw. 1.6185 Å



in TSCHERRY ET AL. nur um 0.0029 Å unterscheiden, liegt der Unterschied für Al-O mit 1.7293(4) Å bzw. 1.745 bei 0.0157 Å. Da die thermische Bewegung bei gleicher Temperatur und nur leicht unterschiedlicher Struktur in beiden Fällen zu ähnlichen Temperaturfaktoren führt (Tab. 5-13, S. 275), ist dieser Unterschied im Verhalten der Bindungsabstände nicht auf Unterschiede in der Al-O- bzw. Si-O-Bindung zurückzuführen. Es ist daher plausibel, dass im verkürzten Al-O-Abstand tatsächlich der aufgrund der chemischen Analyse von Kristallen der gleichen Charge vermutete Al-Unterschuss sichtbar wird.

### 5.4.5 Gibt es eine zweite Konfiguration nach BÖHM?

In Abschnitt 5.3.3 wurde die zweite mögliche Konfiguration nach BÖHM abgeleitet. Die Strukturanalyse mit dem so erhaltenen Startmodell führte im Endergebnis zu deutlich schlechteren R-Werten (Tab. 5-9, Modell Nr. 7) als mit der ersten Konfiguration (Modell Nr. 3). Der Vergleich des abschließenden Modells mit einem R1-Wert von 5.16 % ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ) mit Hilfe von ZellTran zeigt gegenüber dem Startmodell von Nr. 7 maximale Verschiebungen von 0.08 Å. Im Vergleich mit dem optimierten Modell Nr. 3 finden sich dagegen Unterschiede von bis zu 0.25 Å (Tab. 5-15). Es handelt sich daher in der Tat um zwei unterschiedliche Minima, wobei Modell Nr. 7 offensichtlich ein Nebenminimum darstellt, das nicht die richtige Lösung repräsentiert und auch nicht mit derjenigen von Modell Nr. 3 äquivalent ist.

Dies kommt auch durch andere Aspekte des Modells zum Ausdruck. Im Verlaufe der Verfeinerung der zweiten Konfiguration wurden wie auch bei Modell Nr. 3 die drei alternativen Li-Positionen in die Struktur eingefügt und die Besetzungsfaktoren abhängig freigegeben (s. Abschnitt 5.4.2). Hier stellten sich aber zwei andere Erscheinungen ein als dort: Li1 erhielt einen negativen Besetzungsfaktor und wurde daher aus der Struktur entfernt. Die Paare (Li2,Li5) und (Li3,Li6) erhielten jeweils in etwa eine 50:50 %-Aufteilung.

Während die anisotropen Temperaturfaktoren sich für die verbleibenden fünf Li-Atome noch durchaus an einen sinnvollen Rahmen halten, treten im Gegensatz zu Modell Nr. 3 relativ große Li-O-Abstände von bis zu 2.058(1) Å auf. In Modell Nr. 3 wird ein maximaler Werte von 2.0358(5) beobachtet, der für tetraedrisches Li in Li-O-Bindungen bereits ein recht hoher Wert ist (vgl. WENGER UND ARMBRUSTER, 1991). Des Weiteren wird in der Differenzfouriersynthese das größte Maximum mit  $1.44 \text{ e}^-/\text{Å}^3$  angegeben, für Modell Nr. 3 dagegen nur mit  $0.78 \text{ e}^-/\text{Å}^3$ .

Die Summe dieser Beobachtungen lässt nur den Schluss zu, dass das hier für die zweite Konfiguration entwickelte Modell dem favorisierten Modell Nr. 3 gegenüber nicht gleichwertig ist. Folglich kann dieses Modell nicht für weitere Überlegungen zur modulierten Struktur nach BÖHM in Betracht gezogen werden. Da dieses Nebenminimum jedoch durchaus eine

stabile Verfeinerung zuließ und es im Parameterraum offensichtlich nicht weit vom absoluten Minimum (Modell Nr. 3) entfernt ist, kann nicht ausgeschlossen werden, dass weitere nahegelegene Minima existieren, von denen eines möglicherweise eine gleichwertige Konfiguration darstellt. Die große Nähe dieses Minimums zum absoluten Minimum sollte außerdem als Warnung verstanden werden, dass geringfügig falsche Startmodelle im Falle des  $\beta$ -Eukryptits leicht in ein falsches Minimum führen können.

Tab. 5-15 Vergleich der Ortsparameter der Modelle Nr. 3 und Nr. 7.

Atom	Modell Nr. 3			Modell Nr. 7			Unterschiede	
	X	Y	Z	X	Y	Z	$\Delta(X Y Z)$	Abstand
SI1	0.24826	0	0	0.25172	0	0	(-0.00346 0 0)	d=0.036Å
AL1	0.25023	0	½	0.24981	0	½	(0.00042 0 0)	d=0.004Å
SI2	0.24828	0.49656	0	0.25162	0.50323	0	(-0.00334 -0.00667 0)	d=0.061Å
AL2	0.25132	0.50264	½	0.24876	0.49753	½	(0.00256 0.00511 0)	d=0.046Å
O1	0.08801	0.19881	0.24346	0.10327	0.20267	0.26169	(-0.01527 -0.00386 -0.01823)	d=0.25Å
O2	0.6002	0.69808	0.2591	0.59218	0.70287	0.24805	(0.00802 -0.00478 0.01105)	d=0.17Å
O3	0.10488	0.70588	0.26148	0.08896	0.69701	0.2465	(0.01592 0.00887 0.01498)	d=0.221Å
O4	0.59195	0.20061	0.25052	0.6012	0.20103	0.25723	(-0.00925 -0.00042 -0.00671)	d=0.121Å
LI1	0	0	½					
LI2	½	0	0	½	0	0	(0 0 0)	d=0 Å
LI3	½	0	0.32869	½	0	0.34011	(0 0 -0.01142)	d=0.128Å, ->LI4_A
LI4				0	0	0		
LI5				½	0	½		
LI6				½	0	0.83214		

### 5.4.6 Die gemittelte Struktur bei 345 °C

Die Analyse der gemittelten Struktur auf der Basis der normalen Reflexe stellt den ersten Schritt auf dem Wege zur Lösung der modulierten Struktur dar. Auf der Grundlage einer gemittelten Struktur wird in den beiden gängigen Ansätzen zur Lösung solcher Strukturen üblicherweise die modulierte Struktur ermittelt, indem unter Hinzuziehung der Satellitenreflexe die Abweichungen von der gemittelten Struktur analysiert werden. Die beiden Vorgehensweisen sollen an dieser Stelle kurz skizziert werden:

Im Ansatz, der sich den höherdimensionalen Raum zunutze macht (vgl. z.B. die Pionierarbeit von DE WOLFF, 1974 und die Übersichtsdarstellung für den (3+1)-dimensionalen Fall in WILSON, 1992), werden die durch Modulationen entstandenen, zusätzlichen Periodizitäten in zusätzliche Dimensionen übersetzt, so dass der modulierte reale Kristall als dreidimensionaler Schnitt durch den höherdimensionalen Raum betrachtet wird. Die periodischen Abweichungen von der dreidimensionalen Grundperiodizität der gemittelten Struktur werden im höherdimensionalen Raum als atomare Modulationsfunktionen in Abhängigkeit von den zusätzlichen Koordinaten beschrieben, die typischerweise verschiedene Ordnungen von Fourierreihen oder auch andere spezielle Funktionen wie die Sägezahnfunktion darstellen.

Alternativ dazu kann eine modulierte Struktur infolge der begrenzten Messgenauigkeit der  $q$ -Vektoren bzw. der dazu reziproken Modulationswellenlängen in der Regel auch als Überstruktur mit entsprechend großen Zellabmessungen beschrieben werden. Auch in diesem Fall geht man von der gemittelten Struktur aus, um die Startparameter für die Atome der Überstrukturzelle zu generieren. Die Strukturparameter können anschließend entweder unabhängig voneinander verfeinert werden, was zu einer nur unzureichenden Überbestimmtheit des Systems führen kann, d.h. zu einem schlechten Verhältnis zwischen der Anzahl der beobachteten Strukturparameter und der Anzahl der zu verfeinernden Parameter. Alternativ ist es auch hier denkbar, die Zahl der Parameter zu reduzieren, indem die Abweichungen von der gemittelten Struktur über die Subzellen (der gemittelten Struktur) hinweg nur noch speziellen Funktionen folgen dürfen wie z.B. einer einfachen Sinus- oder Sägezahnfunktion.

Vor diesem Schritt sind allerdings noch einige Teilaufgaben zu lösen. Das betrifft die Lösung der gemittelten Struktur, die Bestimmung der drei- oder höherdimensionalen Raumgruppensymmetrie der modulierten Struktur, die Festlegung des Modulationsfunktionstypus und ggf. die Beschränkung der zu verfeinernden Parameter gemäß der vorhandenen Lage-symmetrien. Von diesen Teilaufgaben konnte im Rahmen dieser Arbeit bereits der erste Schritt vollzogen werden – die Bestimmung der gemittelten Struktur.

Die Beugungsdaten der modulierten Struktur wurden bei 345 °C aufgezeichnet. Zur Untersuchung der gemittelten Struktur wurden die Satelliten aus dem Datensatz entfernt, so dass nur die Haupt-, die  $c$ - und die  $a$ -Reflexe für die Untersuchung berücksichtigt werden und folglich die gemittelte Struktur in einer Zelle bestimmt wird, die mit derjenigen der Raumtemperaturphase vergleichbar ist. Die Intensitäten der  $a$ -Reflexe wurden nach dem in Kap. 4 beschriebenen Verfahren aus axialen  $q$ -Scans über die Reflextriplets extrahiert, die jeweils aus zwei Satelliten und einem  $a$ -Reflex bestehen, die sich wiederum gegenseitig überlappen. Die in der Datensammlung mit Standard- $\omega$ -Scans miterfassten  $a$ -Reflexe wurden entfernt und durch die  $a$ -Reflexdaten aus den axialen  $q$ -Scans ersetzt. Gegen Ende dieses Abschnitts wird

allerdings zu Vergleichszwecken auch eine Analyse auf der Basis der Standard- $\omega$ -Scandaten präsentiert.

Auf den Versuch einer Strukturlösung mit direkten Methoden wurde hier aufgrund des geringeren Datenumfangs und des Scheiterns bei den Raumtemperaturdaten verzichtet. Da das Modell Nr. 3 durchaus als befriedigende Lösung betrachtet werden kann und vermutet wurde, dass die Abweichungen der gemittelten Struktur davon graduell sind, wurde zunächst versucht, Modell Nr. 3 als Startmodell für die Strukturanalyse zu verwenden. Der einzige Unterschied bestand darin, dass während der Analyse die drei alternativen Li-Positionen eingeführt wurden und analog zu dem Vorgehen in Abschnitt 5.4.2 eine abhängige Verfeinerung durchgeführt wurde, in der Li1, Li2 und Li3 auf die Plätze von Li4, Li5 bzw. Li6 „wechseln“ konnten, ohne die Summe der Besetzungsfaktoren zu verändern.

Überraschenderweise führte das Modell zu den keineswegs überzeugenden R-Werten von  $R_1 = 5.22$  und  $R_{1\text{all}} = 6.52$  (Modell Nr. 9, Tab. 5-9). Darüber hinaus sind die Temperaturfaktoren von Li1, Li5 und Li6 so groß geworden (Hauptachse  $U_1 = 0.51$  für Li1, 1.51 für Li5 und 1.45 für Li6), dass zumindest Li5 und Li6 nicht als lokalisiert gelten können.

Deshalb wurde in einem zweiten Versuch ein Startmodell aus dem von GUTH UND HEGER (1979) vorgestellten Strukturmodell der Hochphase abgeleitet. Da bei 345 °C noch  $\alpha$ -Reflexe beobachtet wurden, war die Zelle der Hochphase zu vervierfachen und gleichzeitig, da das Literaturmodell mit der Symmetrie  $P 6_2 2 2$  beschrieben wurde, in die Raumgruppe  $P 6_4 2 2$  zu übertragen. Die Übertragung erfolgte erneut mit ZellTran, da die Transformation hiermit routinemäßig bezüglich der Symmetrie  $P 1$  erfolgt und anschließend automatisch eine Reduktion auf die asymmetrische Einheit der Symmetrie  $P 6_4 2 2$  erfolgen kann. Die Transformationsmatrix  $T$  lautete in diesem Fall:

$$T = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad F 5-10$$

Das entstandene Modell enthielt nach der Transformation alle sechs Li-Positionen. Da sich durch die Zellvergrößerung und die damit einhergehende Ausdünnung von Symmetrieelementen die Lagesymmetrie der Gerüstkationen und eines Teils der Li-Ionen (Li3 in der Überstrukturzelle) von  $2 2 2$  nach  $2$  verringert, und sich gleichzeitig die Zahl der unabhängigen Atome von vier auf 11 erhöht, konnten die Atome während der Verfeinerung von den hochsymmetrischen Positionen abweichen und so die Überstruktur etablieren. Auf eine initiale Verschiebung der Atome aus den hochsymmetrischen Lagen im Startmodell wurde bewusst verzichtet, um den Weg zum Minimum nicht zu beeinflussen. Die einzige Veränderung des

abgeleiteten Modells bestand darin, zunächst die drei im Raumtemperaturmodell nicht besetzten Li-Positionen aus dem Modell zu entfernen.

Nachdem die Ortsparameter, die anisotropen Temperaturparameter der Gerüstatome und die isotropen Temperaturparameter der drei Li-Atome verfeinert waren, wurden die drei zu Beginn entfernten Li-Positionen wieder in das Modell eingeführt und deren Besetzungsfaktoren SOF analog zu dem Vorgehen in Abschnitt 5.4.2 zusammen mit denen der drei ersten Li-Atome einer abhängigen Verfeinerung unterzogen. Schließlich wurden auch der Extinktionsparameter und die anisotropen Temperaturfaktoren der Li-Atome optimiert, was zu den abschließenden R-Werten führte, die als durchaus akzeptabel angesehen werden können:  $R_1 = 3.85$  und  $R_{1\text{all}} = 5.08$  (Modell Nr. 8, Tab. 5-9). In der Differenzfouriersynthese wurde das höchste Maximum mit  $0.60 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$  lokalisiert und das Mittel der Differenzelektronendichte zu 0.00 berechnet – Werte, die die Signifikanz des Ergebnisses unterstreichen.

Tab. 5-16: Strukturparameter der gemittelten Struktur der modulierten Phase bei 345 °C.

	X	Y	Z	SOF
<b>Si1</b>	0.24986(3)	0	0	½
<b>Si2</b>	0.24984(2)	0.49967(4)	0	½
<b>Al1</b>	0.25015(4)	0	½	½
<b>Al2</b>	0.25019(2)	0.50038(4)	½	½
<b>O1</b>	0.0947(1)	0.2005(1)	0.25174(7)	1
<b>O2</b>	0.0973(1)	0.7013(1)	0.25453(8)	1
<b>O3</b>	0.5967(1)	0.7001(1)	0.25447(8)	1
<b>O4</b>	0.5955(1)	0.2006(1)	0.25311(7)	1
<b>Li1</b>	0	0	½	0.103(4)
<b>Li2</b>	½	0	0	0.184(5)
<b>Li3</b>	½	0	0.3333(6)	0.371(9)
<b>Li4</b>	0	0	0	0.146(4)
<b>Li5</b>	½	0	½	0.066(5)
<b>Li6</b>	½	0	0.168(4)	0.129(9)

Das Strukturmodell hat einige Besonderheiten (Tab. 5-16 und Tab. 5-17): Die Gerüstkationen  $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  befinden sich sehr nahe an den hochsymmetrischen Positionen, die im abgeleiteten Startmodell für x bzw. y die exakten Werte 0.25 und 0.5 inne haben. Die Abweichungen hiervon sind jedoch gemessen an den Standardabweichungen zumindest in drei der vier Fälle signifikant. Li3 und Li6 befinden innerhalb einer Standardabweichung bereits

auf der Position, die sie auch in der Hochphase einnehmen, die Verteilung  $\text{Li}_{\text{Si}}:\text{Li}_{\text{Al}}$  auf die Schichten entspricht mit 0.70(2):0.30(2) innerhalb von  $3\sigma$  der erwarteten Verteilung, wie sie auch in den Literaturmodellen der Raumtemperatur- und der Hochphase gefunden wird.

Tab. 5-17: Temperaturfaktoren der gemittelten Struktur der modulierten Phase bei 345 °C.

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$	$U_{\text{eq}}$
<b>Si1</b>	0.0112(1)	0.0111(2)	0.0138(2)	-1(9)E-5	-1(5)E-5	0.00555(8)	0.012(1)
<b>Si2</b>	0.0112(1)	0.0111(2)	0.0138(2)	0	-3(8)E-5	0.00553(8)	0.012(1)
<b>Al1</b>	0.012(1)	0.0111(2)	0.0128(2)	0.0000(1)	0.00000(5)	0.00557(8)	0.0121(1)
<b>Al2</b>	0.0121(1)	0.0111(2)	0.0128(2)	0	5(1)E-5	0.00556(8)	0.0121(1)
<b>O1</b>	0.025(4)	0.0248(4)	0.0386(5)	0.0033(3)	0.0169(3)	0.0142(3)	0.0287(2)
<b>O2</b>	0.0272(4)	0.0255(4)	0.0365(4)	0.0039(3)	0.0175(3)	0.0153(3)	0.0288(2)
<b>O3</b>	0.0266(4)	0.0247(4)	0.0367(4)	0.0039(3)	0.0177(3)	0.0145(3)	0.0286(2)
<b>O4</b>	0.0258(4)	0.025(4)	0.0378(5)	0.0036(2)	0.0174(3)	0.0147(3)	0.0287(2)
<b>Li1</b>	0.027(5)	0.034(8)	0.14(2)	0	0	0.017(4)	0.065(6)
<b>Li2</b>	0.031(3)	0.032(5)	0.084(6)	0	0	0.016(2)	0.049(3)
<b>Li3</b>	0.036(4)	0.03(3)	0.096(5)	0	0	0.02(3)	0.052(2)
<b>Li4</b>	0.032(4)	0.028(5)	0.12(1)	0	0	0.014(3)	0.061(4)
<b>Li5</b>	0.02(1)	0.03(2)	0.4(1)	0	0	0.013(8)	0.15(4)
<b>Li6</b>	0.06(2)	0.04(1)	0.3(8)	0	0	0.04(1)	0.12(2)

Die anisotropen und isotropen Temperaturfaktoren der Gerüstatome (Si, Al, O) sind infolge der höheren Temperatur gegenüber denen der Raumtemperaturphase verdoppelt, wie ein Vergleich mit den Werten in Tab. 5-13 zeigt. Die Anisotropie der Temperaturfaktoren der Sauerstoffatome wird auffallenderweise ebenfalls mitskaliert, ohne dass sich die Proportionen merklich ändern. Da die Anisotropie der Temperaturfaktoren in einer gemittelten Struktur häufig herangezogen wird, um eine Vorstellung von den Auslenkungsrichtungen der Modulationswellen zu gewinnen, ist dieser Befund etwas irritierend. Da die gleiche, um den Faktor  $\frac{1}{2}$  skalierte Anisotropie bereits bei Raumtemperatur vorliegt, scheinen die Temperaturfaktoren nicht die gewünschten Hinweise zu liefern oder das mögliche Modell muss das Raumtemperaturphänomen miterklären – eine Frage, die an dieser Stelle leider offen bleiben muss. Die Temperaturfaktoren der Li-Atome sind in vier Fällen (Li1, Li2, Li3 und Li4) um den Faktor 3 erhöht, die von Li5 und Li6 dagegen um den Faktor 6 bis 8.

Die überproportionalen Erhöhungen für die Li-Atome korrespondieren auffällig mit der von NAGEL UND BÖHM (1982) beobachteten erhöhten Li-Ionenleitfähigkeit bei ähnlich hohen

Temperaturen. Die erhöhten Temperaturfaktoren reflektieren demnach möglicherweise eine reale Bestimmungsunsicherheit, die auf der erhöhten Ionenbeweglichkeit des Li basiert. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die an anderer Stelle als Modellmangel angeführten höchsten Temperaturfaktoren der Li-Atome noch einmal um den Faktor 2 bis 3 höher waren, bei Raumtemperatur vorlagen und außerdem im Gegensatz zu relativ normalen Werten bei anderen Li-Atomen im gleichen Modell bzw. im konkurrierenden Modell standen.

Verfeinert man alle sechs Besetzungsfaktoren der Li-Atome im sonst gleichen Modell Nr. 8 unabhängig voneinander, resultieren unveränderte Temperaturfaktoren für die Gerüst-atome und nur um wenige Prozent veränderte Temperaturfaktoren. Die Summe der Besetzungsfaktoren addiert sich zu 0.86(9). Dieser Wert ist nicht signifikant von 1 verschieden, aber durchaus vergleichbar mit dem Wert 0.83(1), der in Abschnitt 5.4.2 für Modell Nr. 3 gefunden wurde. Für die Daten bei 345 °C lässt sich infolge der hohen Standardabweichung allerdings kein Unterschied zwischen einer Vollbesetzung und  $\text{Li}_{0.86(9)}$  finden, was auch in dem identischen R1-Wert von 3.85 % bei dieser Rechnung zum Ausdruck kommt.

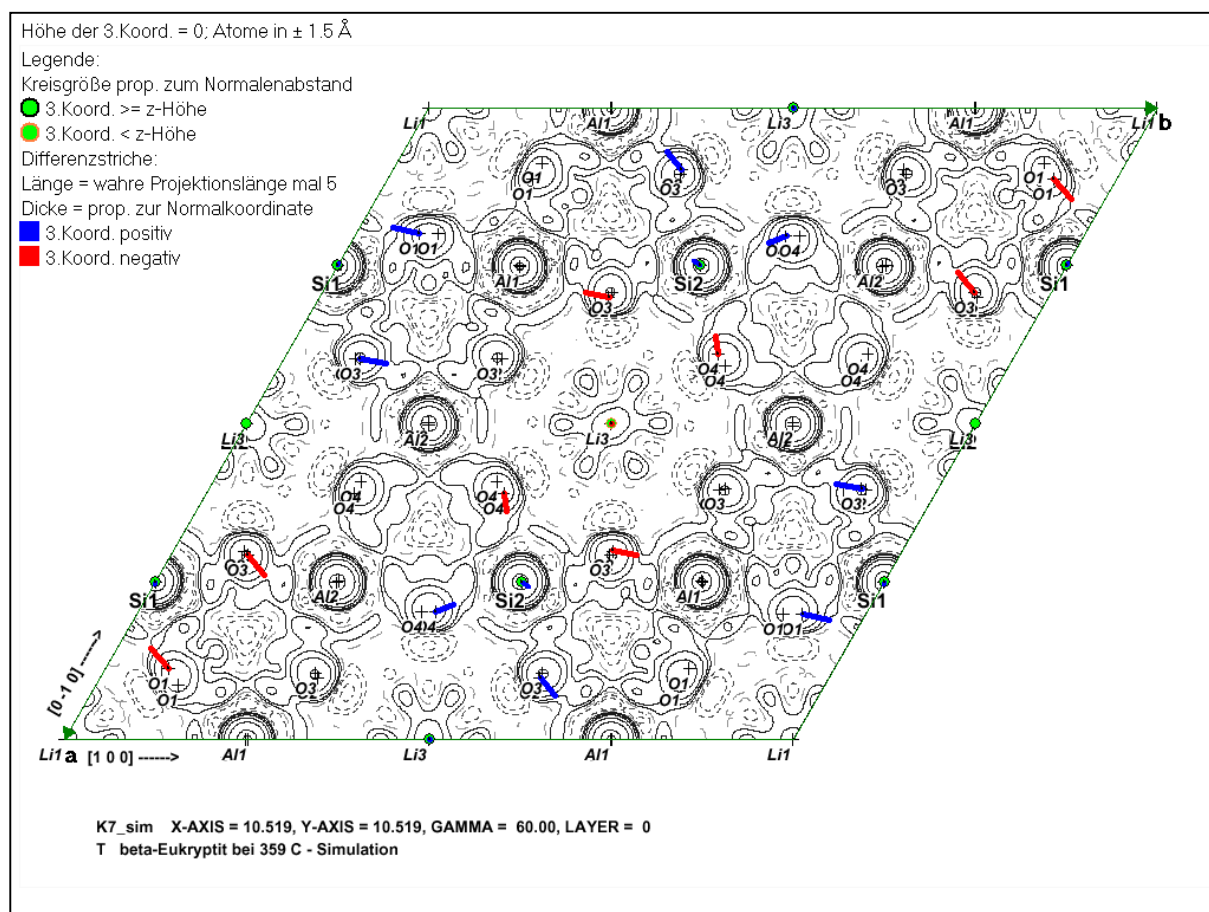


Abb. 5-13: KoSys-Darstellung der Differenzvektoren zwischen dem optimierten Modell Nr. 8 der gemittelten Struktur und dem Modell nach Tscherry et al. (1972c). Farblich eingezeichnet sind vor dem Hintergrund einer projizierten Elektronendichtekarte die Atome und die Differenzvektoren von Atomen, deren  $|z|$  sich innerhalb 1.5 Å von der Ebene  $z = 0$  befinden. Im Vergleich mit Abb. 5-6 ist zu erkennen, dass sowohl die Vektorbeträge als auch die Vektorrichtungen sehr ähnlich sind.

Das hier diskutierte Strukturmodell Nr. 8 ist in ganz analoger Weise wie zuvor die Hochphase (Abb. 5-6, Abschnitt 5.3.1.1) und das Raumtemperaturmodell Nr. 3 (Abb. 5-12, Abschnitt 5.4.3) mit dem Strukturmodell der Raumtemperaturphase nach TSCHERRY ET AL. (1972b) mit Hilfe von ZellTran und KoSys verglichen worden. Abb. 5-13 zeigt die so erhaltene KoSys-Zeichnung. Im Vergleich mit Abb. 5-6 (S. 243) ist die frappierende Ähnlichkeit der eingezeichneten Verschiebungsvektoren in Betrag und Richtung zu erkennen. So lässt sich durch den einfachen visuellen Vergleich bestätigen, dass die gemittelte Struktur nahe  $T_0$  (für K7 also bei 345 °C) annähernd mit der Hochphase übereinstimmt.

Damit erreicht K7 den Zustand der Hochphase allerdings bereits bei annähernd 200 K tieferer Temperatur als der von GUTH UND HEGER untersuchte Kristall. Dies bestätigt nun auch für das Strukturmodell die im  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell formulierte Analogie zwischen der Auswirkung verminderter Si-/Al-Ordnung und der Temperatur: Bei einem schlechter geordneten Kristall wird bei weitaus geringerer Temperatur der gleiche strukturelle Zustand erreicht, den ein wohlgeordneter Kristall bei höherer Temperatur erreicht. Ein entscheidender Unterschied liegt erst bei der modulierten Phase vor. Während ein wohlgeordneter Kristall scharfe Satellitenreflexe zeigt (vgl. PRESS ET AL., 1980), stößt die Modulation in minder geordneten Kristallen nach wenigen Wellenlängen an Domänengrenzen und erzeugt folglich stark verbreiterte Reflexe (vgl. Abschnitte 2.4.6 und 3.3.5).

Abschließend sei noch auf einen interessanten Vergleich hingewiesen. Das favorisierte Modell Nr. 8 wurde als Modell Nr. 10 gegen folgende Daten verfeinert: Bei der Messung der normalen  $\omega$ -Scan-Daten wurden routinemäßig auch die a-Reflexe mit erfasst, obwohl sie aufgrund der bei  $\omega$ -Scans unsystematisch auftretenden Überlappung mit den Satelliten als nicht unzuverlässig betrachtet werden. Aus diesem Grunde war Modell Nr. 8 gegen eine Datensatz verfeinert worden, dessen Haupt- und c-Reflexintensitäten im Standard- $\omega$ -Scanverfahren erfasst wurden, während die a-Reflexintensitäten axialen q-Scans entnommen wurden. Andererseits finden sich in der Literatur Verfeinerungen gegen normal aufgezeichnete Datensätze, die ebenfalls nahe der Umwandlungstemperatur  $T_0$  gewonnen wurden und daher möglicherweise ebenfalls von Satellitenreflexen betroffen waren. Darüber hinaus ist es sinnvoll, zur Abrundung der Methodenentwicklung in Kap. 4, zu untersuchen, ob die Extraktion der a-Reflexe mit axialen q-Scans auch zu signifikanten Unterschieden im Strukturmodell führen.

Die Verfeinerung gegen die für die a-Reflexe unzuverlässigen  $\omega$ -Scan-Daten führte zu den R-Werten  $R1 = 4.01$  und  $R1_{\text{all}} = 10.10$  (Modell Nr. 10, Tab. 5-9). Während der auf deutlich beobachteten Reflexen basierende, und daher von den Haupt- und c-Reflexen dominierte R1-Wert noch ganz gut ist, wirken sich in  $R1_{\text{all}}$  die zahlreichen schwachen, mit den  $\omega$ -Scans unzuverlässig bestimmten Intensitäten der a-Reflexe massiv aus. Ein mit ZellTran auf dem



schon mehrfach beschrittenen Wege durchgeführter Strukturvergleich zwischen den Modellen Nr. 8 und Nr. 10 offenbart relativ große Unterschiede in den Positionen der Sauerstoffatome von 0.059 bis 0.129 Å. Diese Unterschiede sind somit in der gleichen Größenordnung wie diejenigen zwischen Raumtemperatur- und Hochphase (vgl. Abb. 5-6).

Das Modell Nr. 8 ist in diesem Vergleich das deutlich zuverlässigere, da es auf Daten basiert, die nicht durch erratisch variierende Anteile von Satellitenintensitäten verfälscht sind. Außerdem ist es wesentlich näher an der Struktur der Hochphase, was durch die Nähe zu  $T_0$  sehr plausibel ist. Insgesamt zeigt sich durch diesen Vergleich, dass das in Kap. 4 entwickelte Messverfahren nicht nur für die Bestimmung der modulierten Struktur unerlässlich ist, sondern auch schon für die Bestimmung der gemittelten Struktur.

### 5.4.7 Die Bestimmung der Modulationswellenlänge

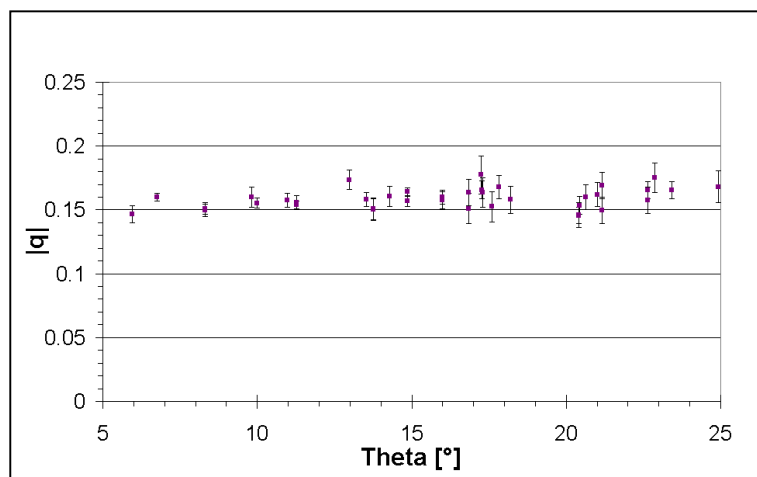


Abb. 5-14: Beobachtete  $q$ -Werte abhängig vom Beugungswinkel  $\theta$ .

Während es im Rahmen dieser Arbeit aus den zuvor genannten Gründen nicht mehr möglich war, die modulierte Struktur zu lösen, wurde die große Datenbasis, die sich durch die zahlreichen axialen  $q$ -Scans ergab, verwendet, um die Größe  $q$  der drei auftretenden Wellenvektoren  $[q\ 0\ 0]$ ,  $[0\ q\ 0]$  und  $[-q\ q\ 0]$  genauer zu bestimmen. Aus einem Drittel des Datensatzes

wurden alle Diagramme herangezogen, in denen beide Satelliten deutlich ausgeprägt auftreten. Die insgesamt 39 Diagramme wurden in HKL-abhängiger Darstellung aufgetragen und erneut Anpassungen von drei Pseudo-Voigt-Funktionen unterzogen. Die Positionsparameter der beiden Satelliten wurden anschließend für jedes Diagramm voneinander subtrahiert und halbiert.

Abb. 5-14 zeigt die ermittelten  $q$ -Werte in  $\theta$ -abhängiger Darstellung.  $q$  ist definitionsgemäß eine Konstante. Sie wurde hier zu  $q = 0.161(8)$  bestimmt. Die Darstellung zeigt allerdings, dass es ratsam ist, die Bestimmung des  $q$ -Wertes nicht nur auf ein einziges  $q$ -Scan-Diagramm zu basieren. Die aus dem *least squares*-Verfahren geschätzte Standardabweichung der Einzelmessung sind bei einigen Punkten so klein und die Werte gleichzeitig so weit ab-

seits des Mittelwertes, dass eine Einzelbestimmung einen stark verfälschten  $q$ -Wert liefern kann.

Der  $q$ -Wert liegt auffallenderweise innerhalb von  $1\sigma$  beim kommensurablen Wert  $1/6$ , d.h. die Modulationswellenlänge beträgt annähernd  $6 a$ -Gitterkonstanten, genauer  $\lambda_{\text{Mod}} = 6.2(3)^{85}$ . Diese Beobachtung deckt sich mit den Werten, die auch von anderen Autoren nahe  $T_0$  gefunden werden (vgl. Abschnitt 2.4.7.3) und wird somit unabhängig bestätigt. Damit ist die Untersuchung der modulierten Struktur prinzipiell mit beiden gängigen Ansätzen zur Untersuchung modulierter Strukturen möglich, d.h. sowohl durch Beschreibung im höherdimensionalen Raum als auch durch Beschreibung als Überstruktur. Letzteres erfordert allerdings eine  $6a \times 6a$ -fache Überstruktur gegenüber der bereits recht großen Überstrukturzelle der Raumtemperaturphase, d.h. eine  $12a \times 12a$ -fache Überstruktur gegenüber der Hochtemperaturphase. Welcher Ansatz im vorliegenden Fall geeigneter ist, wird sich aber letztlich in der Praxis zeigen müssen.

#### 5.4.8 Zusammenfassung der Modellrechnungen

Unter Berücksichtigung verschiedener Datensätze und Scanverfahren wurden für den mit verminderter Si-/Al-Ordnung behafteten Kristall K7 Strukturmodelle gefunden, die im Wesentlichen bei Raumtemperatur dem Literaturmodell von TSCHERY ET AL. (1972b), bei  $345^\circ\text{C}$  dem von GUTH UND HEGER (1979) sehr nahe kommen. Symmetrierniedrigungen konnten weder durch die Datenanalyse noch durch die Modellrechnungen nachgewiesen werden. Im Detail lassen sich aber Unterschiede finden, die sich in Verbindung mit den Beobachtungen zur chemischen Zusammensetzung, zu den Gitterkonstanten bei Raumtemperatur und abhängig von der Temperatur und zum beobachteten Beugungsbild sehr gut mit dem  $\beta$ -Eukryptit-Phasenmodell (vgl. S. 31) verstehen lassen:

In jeder Beziehung verhält sich der etwas ungeordnete Kristall K7 bei einer gegebenen Temperatur zumindest annähernd so wie ein wohlgeordneter Kristall bei deutlich höheren Temperaturen. Die geringfügige Unordnung ist wahrscheinlich primär auf die nicht ganz ideale chemische Zusammensetzung zurückzuführen. Der auffallendste Unterschied besteht im Beugungsbild der modulierten Phase. Während ein wohlgeordneter Kristall scharfe Satellitenreflexe erzeugt, finden sich bei K7 erheblich verbreiterte Satellitenreflexe, die so stark miteinander und mit den dazwischen liegenden  $a$ -Reflexen überlappen, dass ein neues Messverfah-

---

<sup>85</sup> Fehlerrechnung:  $z = 1/x = 1/0.161(8)$ .  $\sigma(z) = \sqrt{f_x^2 \cdot \sigma^2(s)} = \sqrt{1/0.161^4 \cdot 0.008^2} \approx 0.3$

ren zur Separierung ihrer Intensitäten notwendig und auch verwirklicht wurde. Die Verbreitung wurde im Detail analysiert und konnte mit großer Sicherheit auf eine verminderte Fernordnung zurückgeführt werden, die wiederum sehr wahrscheinlich ein Resultat von Baufehlern ist, die durch die nicht ideale chemische Zusammensetzung und die Synthesegeschichte der Kristalle entstehen.

Die gemittelte Struktur der modulierten Phase wurde hier erstmals zuverlässig ermittelt (Modell Nr. 8). Sie ähnelt sehr stark der Hochphase, was als sehr plausibel bewertet werden kann. Bisherige Analysen im Temperaturregime der modulierten Phase beruhten auf Daten, für die keine Separierung der Intensitäten von  $\alpha$ -Reflexen und Satelliten vorgenommen wurde. Modell Nr. 10 wurde ebenfalls auf Basis eines nicht separierten Datensatzes bestimmt. Der Vergleich des Modells Nr. 8 mit Modell Nr. 10 zeigt, dass die Separierung unabdingbar ist, um zu einem zuverlässigen Strukturmodell zu gelangen. Für die Analyse der modulierten Struktur ist folglich mit zuverlässigen Satellitenintensitäten und einer genauen Bestimmung des  $q$ -Wertes der Boden gut bereitet.



# Verzeichnisse

## Literaturverzeichnis

- U. V. ALPEN, HEINZ SCHULZ, G.H. THALAT UND H. BÖHM (1977): *One-dimensional kooperative Li-Diffusion in  $\beta$ -Eucryptite*, Solid State Comm., **23**, 911 - 914
- ALTOMARE A., BURLA M.C., CAMALLI M., CASCARANO G.L., GIACOVAZZO C. , GUAGLIARDI A., MOLITERNI A.G.G., POLIDORI G., SPAGNA R. (1999): J. Appl. Cryst., **32**, 115 - 119
- U. V. ALPEN, HEINZ SCHULZ, G.H. THALAT UND K.H. THIEMANN (1977): *Phasenübergang von dreidimensionaler zu quasi-eindimensionaler Ordnung beim  $\beta$ -Eukryptit ( $\text{LiAlSiO}_4$ )*, Z. Krist., **146**, 89
- G.H. BEALL (1994): *Industrial Applications of Silica*, in: P.J. HEANEY, C.T. PREWITT UND G.V. GIBBS (1994): *Silica: Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications*, Rev. Min., **29**, 469 - 505
- M. BEHRUZI UND TH. HAHN (1977): *Struktur und thermische Ausdehnung des ungeordneten  $\beta$ -Eukryptits*, Fortschr. Mineral., **55**, 197
- M. BEHRUZI UND TH. HAHN (1967): *Kristallisation und Polymorphie von Hoch-Eukryptit ( $\text{LiAlSiO}_4$ )*, Naturwissenschaften, **54**, Heft 24, 643
- M. BEHRUZI UND TH. HAHN (1971): *Hoch- $\text{LiAlSiO}_4$  und verwandte Phasen im System  $\text{LiAlSiO}_4$  -  $\text{LiGaSiO}_4$  -  $\text{LiAlGeO}_4$  -  $\text{LGaGeO}_4$* , Naturwissenschaften, **54**, Heft 24, 643
- E. BIERHAUS (1978): *Kristallzüchtung und röntgenographische Untersuchung von Einkristallen des Systems  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$* , Diplomarbeit im Fachbereich Chemie der Universität Münster., 87 S.
- H. BÖHM (1975): *Dielectric Properties of  $\beta$ -Eucryptite*, Phys.Stat. Sol. (a), **30**, 531
- H. BÖHM (1976): *Interpretation of X-ray patterns due to modulation of positional parameters and of scattering density*, Z. Krist., **148**, 207 - 220
- H. BÖHM (1980): *Diffuse scattering of two-dimensional clusters in the compound  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$* , Z. Krist., **157**, 27 - 37
- H. BÖHM (1981): private Mitteilung an KRAUSE, 1982
- H. BÖHM (1983): *Modulated structures at phase transitions*, Am. Min., **68**, 11
- H. BÖHM (1995a): *A heating device for four circle diffractometers*, J. Appl. Cryst. **28**, 357
- H. BÖHM: private Mitteilung

- H. BÖHM (1998): private Mitteilung
- H. BÖHM (1993/94): Vorlesung „Theorie der Röntgenbeugung“ an der Universität Mainz.
- D. BRITTON (1972): *Acta Cryst.*, *Estimation of twinning parameter for twins with exactly superimposed reciprocal lattices*, **A28**, 296 – 297
- G.J. BRUSH UND E.S. DANA (1881): *Ueber die Mineralfundstätte von Branchville, Connecticut*, *Z. Krystallogr.*, **5**, 191 – 222
- M.J. BUERGER (1948): *Crystals based on the Silica Structures*, *Am. Min.*, **33**, 751
- M.J. BUERGER (1954): *The Stuffed Derivatives of Silica Structures*, *Am. Min.*, **39**, 600
- P. DANIELS UND C.A. FYFE (2001): *Al,Si order in the crystal structure of  $\alpha$ -eucryptite ( $\text{LiAlSiO}_4$ )*, *Am. Min.*, **86**, 279 - 283
- G. DAVENPORT, N. SPADACCINI UND J. STEWART (1999): *ABSORB, Xtal3.7 System*, Eds. S.R. Hall, D.J. du Boulay und R. Olthof-Hazekamp, University of Western Australia
- D. DU BOULAY (1999): *PREABS, Xtal3.7 System*, Eds. S.R. Hall, D.J. du Boulay und R. Olthof-Hazekamp, University of Western Australia
- P. DE WOLFF (1974): *The Pseudo-Symmetry of Modulated Crystal Structures*, *Acta Cryst.*, **A30**, 777 – 785
- M. DRÄGER UND G. GATTOW (1971): *CORINC*, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 761 – 762, Überarbeitete Version von L. Wiehl und D. Schollmeyer (1994), Universität Mainz.
- D. ELWELL UND H.J. SCHEEL (1975): *Crystal growth from high temperature solutions*, Academic Press, London, zitiert nach NAGEL, 1980
- L.J. FARRUGIA (1999): *WinGX suite for small molecule single crystal crystallography*, *J. Appl. Cryst.*, **32**, 837 - 838
- H.F. FRANZEN (1982): *Second-Order Phase Transitions and the Irreducible Representation of Space Groups*, *Lecture Notes in Chemistry*, **32**, Springer, Berlin Heidelberg New York, 98 S.
- J.C. GIACOVAZZO (1992): *Crystallographic computing*, in: Giacobozzo (ed.): *Fundamentals of Crystallography*, *IUCr Texts on Crystallography*, **2**, 61 - 140
- F.H. GILLERY UND E.A. BUSH (1959): *J. Amer. Ceram. Soc.*, **42**, 175 – 177, zitiert nach TSCHERRY ET AL. (1972a)
- H. GUTH (1979): *Strukturuntersuchungen an dem eindimensionalen Li-Ionenleiter  $\beta$ -Eukryptit ( $\text{LiAlSiO}_4$ ) mit Hilfe von Neutronenbeugung*, Kernforschungszentrum Karlsruhe, **KfK 2851**, 80 S.

- H. GUTH UND G. HEGER (1979): *Temperature Dependence of the Crystal Structure of the One-Dimensional Li<sup>+</sup>-Conductor  $\beta$ -Eucryptite (LiAlSiO<sub>4</sub>)*, in: Vashishta et al. (Eds.): *Fast Ion Transport in Solids*, 499
- TH. HAHN (ed., 1983): *International Tables for Crystallography*, D. Reidel Publishing Company., **Vol. A**, 854 S.
- S.R. HALL, D.J. DU BOULAY UND R. OLTHOF-HAZEKAMP (eds., 2000): *Xtal3.7 System*, University of Western Australia
- P. HAUTEFEUILLE UND A. PERREY (1890): *Bull. Soc. Min.*, **13**, 145, zitiert nach SCHÖNHERR UND SCHEDLER (1977)
- P.J. HEANEY (1994): *Structure and Chemistry of the low pressure silica polymorphs*, in: P.J. HEANEY, C.T. PREWITT UND G.V. GIBBS (1994): *Silica: Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications*, *Rev. Min.*, **29**, 1 - 40
- P.J. HEANEY UND D.R. VEBLEN (1991): *Observations of the  $\alpha$ - $\beta$  phase transition in quartz: A review of imaging and diffraction studies and some new results*, *Am. Min.*, **76**, 1018 - 1032
- K.-F. HESSE (1985): *Crystal structure of natural and synthetic  $\alpha$ -Eucryptite, LiAlSiO<sub>4</sub>*, *Z. Krist.*, **172**, 147
- R.J. HILL (1995): *Data collection strategies: fitting the experiment to the need*, in: R.A. Young. (Ed.): *The Rietveld Method*, IUCr, Oxford University Press, 61 - 101
- R.J. HILL UND R.X. FISCHER (1990): *Profile Agreement Indices in Rietveld and Pattern-Fitting Analysis*, *J. Appl. Cryst.*, **23**, 462 - 468
- E.J. HORNYAK (1969): *The crystal structure of LiAlSiO<sub>4</sub> and an electron spin resonance study of ferric iron in LiAlSiO<sub>4</sub>*, Thesis an der University of Michigan, zitiert nach TSCHERRY ET AL., 1972c
- F.A. HUMMEL (1951): *Thermal Expansion Properties of Some Synthetic Lithia Minerals*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **34 No.8**, 235 - 239
- T. ISAACS UND R. ROY (1958): *The  $\alpha$ - $\beta$  inversions in eucryptite and spodumene*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **15**, 213 - 217
- V. KAHLBERG UND H. BÖHM (1998): *Crystal structure of hexagonal trinepheline – A new synthetic NaAlSiO<sub>4</sub> modification*, *Am. Min.*, **83**, 631 - 637
- V. KAHLBERG UND T. MESSNER (2000): *TWIN3.0 – a program for testing on twinning by merohedry*, University of Bremen, Germany.
- N. KHOSROVANI UND A.W. SLEIGHT (1999): *Strong anisotropic thermal expansion in oxides*, *J. Inorg. Mat.*, **1**, 3 - 10
- M. KOREKAWA (1967): *Theorie der Satellitenreflexe*, Habilitationsschrift an der Ludwigs-Maximilians Universität München, zitiert nach BÖHM, 1983

- C. KRAUSE (1982): *Antiphasendomänen im  $\beta$ -Eukryptit ( $\text{LiAlSiO}_4$ )*, Diplomarbeit im Fachbereich Chemie der Universität Münster., 81 S.
- C. KRAUSE UND H. BÖHM (1982): *Antiphasendomänen im  $\beta$ -Eukryptit*, Z. Krist., **159**, 83 – 84
- H. KRISCHNER (1990): *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, Vieweg, 193 S.
- J. KUSZ UND H. BÖHM (2001): *X-ray studies of phase transitions of (Ca,Sr)-åkermanite solid solutions*, Z. Krist., **216**, 1 - 4
- C.T. LI (1968): *The crystal structure of  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  – III (high-quartz solid solution)*, Z. Krist., **127**, 327 - 348
- C.T. LI UND D.R. PEACOR (1968): *The crystal structure of  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  – II (“ $\beta$  spodumene”)*, Z. Krist., **126**, 46 - 65
- H. LENZ UND H. BÖHM (1977): private Mitteilung, zitiert nach GUTH (1979)
- A.I. LIECHTENSTEIN, R.O. JONES, H. XU UND P.J. HEANEY (1998): *Anisotropic thermal expansion in the silicate  $\beta$ -eucryptite: A neutron diffraction and density functional study*, Phys. Rev., **58** – No. 10, 6219 - 6223
- W. LOEWENSTEIN (1954): *The Distribution of Aluminum in the Tetrahedra of Silicates and Aluminates*, Am.Min., **39**, 92 - 96
- W. MASSA (1994): *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner, Stuttgart, 261 S.
- K. MEYER (1975): *Strukturuntersuchungen an  $\beta$ -eucryptite,  $\beta$ - $\text{LiAlSiO}_4$ , im Temperaturbereich von 20 °C – 800 °C*, Dissertation, ETH Zürich; zitiert nach NAGEL, 1980
- B. MOROSIN UND P.S. PEERCY (1975): *Pressure-induced Phase Transitions in  $\beta$ -Eukryptite ( $\text{LiAlSiO}_4$ )*, Physics Letters., **53A-2**, 147 - 148
- W.F. MÜLLER (1977): *Antiphasendomänen im  $\beta$ -Eukryptit,  $\text{LiAlSiO}_4$* , Z. Krist., **144**, 436 - 437
- W.F. MÜLLER (1979): *The effect of heating on the domain structure of beta-eucryptite,  $\text{LiAlSiO}_4$* , J. Mat. Sci., **14**, 1433
- G. MÜLLER UND M. RAITH (1987): *Methoden der Dünnschliffmikroskopie*, Clausthaler Tektonische Hefte, **14**, 4. Aufl., Verlag Ellen Pilger, Clausthal-Zellerfeld, 152 S.
- W. NAGEL (1980): *Kristallzüchtung und Untersuchungen der Ionenleitfähigkeit von Einkristallen des Systems  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - n \cdot \text{SiO}_2$* , Diplomarbeit im Fachbereich Chemie der Universität Münster., 214 S.
- W. NAGEL UND H. BÖHM (1982): *Ionic Conductivity Studies on  $\text{LiAlSiO}_4 - \text{SiO}_2$  Solid Solutions of the High Quartz Type*, Solid State Comm., **42**, 625 - 631
- S. NARA, K. YOSHIMITSU UND T. MATSUBARA (1981): *Phenomenological Theory of Phase Transition in Beta-Eucryptite*, Progress of Theoretical Physics, **66**, 1143 - 1159



- A. NIGGLI (1959): *Systematik und Deutung von Pseudo-Auswahlregeln*, Z. Krist., **111**, 283 - 287
- P. NORBY (1990): *Thermal transformation of zeolite Li-A(BW). The crystal structure of  $\gamma$ -eucryptite, a polymorph of  $\text{LiAlSiO}_4$* , Zeolites., **10**, 193 - 199
- D.C. PALMER (1994): *Stuffed derivatives of the silica polymorphs*, in: P.J. Heaney, C.T. PREWITT UND G.V. GIBBS (1994): *Silica: Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications*, Rev. Min., **29**, 83 - 122
- H. PICHLER UND C. SCHMITT-RIEGRAF (1987): *Gesteinsbildende Minerale im Dünnschliff*, Ferdinand Enke Verlag, 230 S.
- W.W. PILLARS AND D.R. PEACOR (1973): *The Crystal Structure of Beta Eucryptite as a Function of Temperature*, Am. Min., **58**, 681
- W. PRESS, B. RENKER, H. SCHULZ UND H. BÖHM (1980): *Neutron scattering study of the one-dimensional ionic conductor  $\beta$ -eucryptite*, Phys. Rev., **B3**, Vol.21, 1250
- A. PUTNIS (1992): *Introduction to Mineral Sciences*, Cambridge University Press., 457 S.
- B. RENKER, H. BERNOTAT, C. HEGER, N. LEHNER UND W. PRESS (1983): *Li-Diffusion and Lattice Relaxation in the 1-D Superionic-Conductor Beta-Eucryptite*, Solid State Ionics., **9&10**, 1341 - 1344
- R. ROY, D.M. ROY UND E.F. OSBORN (1950): *Compositional and stability relationships among the lithium aluminosilicates, eucryptite, spodumene and petalite*, J. Am. Ceram. Soc., **33**, 152 - 160
- E.K.H. SALJE (1990): *Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals*, Cambridge University Press, 229 S.
- E.K.H. SALJE, U. BISMAYER, B. WRUCK UND J. HENSLER (1991): *Influence of lattice imperfections on the transition temperatures of structural phase transitions: The plateau effect*, Phase transitions, **35**, 61 – 70, zitiert nach XU ET AL. (2000)
- E. SCHÖNHERR AND E. SCHEDLER (1977): *The Growth of  $\beta$ - $\text{LiAlSiO}_4$  Crystals from High Temperature Solution in  $\text{LiF-AlF}_3$  Mixtures*, J. Cryst. Growth, **42**, 289
- H. SCHULZ (1974): *Thermal Expansion of Beta Eucryptite*, J. Am. Ceram. Soc., **57-7**, 313 - 318
- H. SCHULZ (1977): private Mitteilung, zitiert nach H.Guth (1979)
- H. SCHULZ UND V. TSCHERRY (1972a): *Structural Relations Between the Low- and High-Temperature Forms of  $\beta$ -Eucryptite ( $\text{LiAlSiO}_4$ ) and Low and High Quartz. I. Low Temperature Form of  $\beta$ -Eucryptite and Low Quartz*, Acta Cryst., **B28**, 2168

- H. SCHULZ UND V. TSCHERY (1972b): *Structural Relations Between the Low- and High-Temperature Forms of  $\beta$ -Eucryptite ( $\text{LiAlSiO}_4$ ) and Low and High Quartz. I. High Temperature Form of  $\beta$ -Eucryptite and High Quartz*, Acta Cryst., **B28**, 2174
- G.M. SHELDRIK (1997): *Shelxl – A program for crystal structure refinement.*, University of Göttingen, Germany, 1997, Release 97-2
- G.M. SHELDRIK (1997): *Shelxs – A program for automatic solution of crystal structures.*, University of Göttingen, Germany, 1997, Release 97-2
- R.L. SNYDER (1995): *Analytical profile fitting of X-ray powder diffraction profiles in Rietveld analysis*, in: R.A. Young (ed.): *The Rietveld method*, , IUCr Monographs on Crystallography, **5**, 111 - 131
- G. STEINMANN (1980): *Strukturuntersuchung an dem eindimensionalen Ionenleiter  $\beta$ -Eukryptit ( $\text{LiAlSiO}_4$ ) bei hohen Temperaturen (767 °C) mit Hilfe von Neutronenbeugung*, Diplomarbeit am Inst. f. Krist., Univ. Karlsruhe
- T.Y. TIEN UND F.A. HUMMEL (1964): J. Amer. Ceram. Soc., **47**, 582 – 584, zitiert nach TSCHERY ET AL. (1972a)
- J.C. TOLÉDANO UND P. TOLÉDANO (1987): *The Landau theory of phase transitions*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 451 S.
- V. TSCHERY (1971): *Züchtung und Kristallstrukturen von  $\beta$ -Eukryptit,  $\text{LiAlSiO}_4$* , Dissertation, ETH Zürich, 113 S.
- V. TSCHERY UND LAVES (1970): *Synthesis and X-Ray Reflection Pattern of  $\beta$ -Eucryptite*, Naturwissenschaften, **57**, 194
- V. TSCHERY UND R. SCHMID (1971): *Züchtung und optische Eigenschaften von  $\beta$ -Eukryptitkristallen,  $\text{LiAlSiO}_4$* , Z. Krist., **133**, 110
- V. TSCHERY UND H. SCHULZ (1970): *Structure and Superstructure of  $\beta$ -Eucryptite*, Naturwissenschaften., **57**, 194
- V., TSCHERY, H. SCHULZ UND M. CZANK (1972a): *Thermische Ausdehnung der Gitterkonstanten von  $\beta$ -Eukryptit-Einkristallen*, Berichte der Deutschen Keramischen Ges., **49**, S. 153 - 154
- V., TSCHERY, H. SCHULZ UND F. LAVES (1972b): *Average and super structure of  $\beta$  eucryptite ( $\text{LiAlSiO}_4$ ) Part I. Average structure*, Z. Krist., **135**, S. 161 – 174
- V., TSCHERY, H. SCHULZ UND F. LAVES (1972c): *Average and super structure of  $\beta$  eucryptite ( $\text{LiAlSiO}_4$ ) Part II. Average structure*, Z. Krist., **135**, S. 175 - 198

- G. VAN TENDELOO, J. VAN LANDUYT UND S. AMELINCKX (1976): *The  $\alpha \rightarrow \beta$  phase transition in quartz and  $AlPO_4$  as studied by electron microscopy and diffraction*, Physica Status Solidi (a), **33**, 723 – 735, zitiert nach BÖHM, 1983
- M. WENGER UND TH. ARMBRUSTER (1991): *Crystal chemistry of lithium : oxygen coordination and bonding*, Eur. J. Mineral., **3**, 387 - 399
- G.K. WHITE (1993): Contemp. Physics, **34**, 193 ff., zitiert nach KHOSROVANI UND SLEIGHT (1999)
- G. WILL, M. BELLOTTO, W. PARISH UND M. HART (1988): *Crystal structures of quartz and magnesium germanate by profile analysis of synchrotron-radiation high-resolution powder data*, J. Appl. Cryst., **21**, 182 - 191
- A.J.C. WILSON (ed., 1992): *International Tables for Crystallography, Volume C, Mathematical, Physical and Chemical Tables*, IUCr, Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht/ Boston/ London, 852 S.
- H.G.F. WINKLER (1948): *Synthese und Kristallstruktur des Eukryptits,  $LiAlSiO_4$* , Acta Cryst., **1**, 27
- H.G.F. WINKLER (1953): *Tief- $LiAlSiO_4$  (Eukryptit)*, Acta Cryst., **6**, 99
- H.G.F. WINKLER (1954): *Struktur und Polymorphie des Eukryptits (Tief- $LiAlSiO_4$ )*, Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie, **4**, 233 - 242
- H. XU, P.J. HEANEY UND G.H. BEALL (2000): *Phase transitions induced by solid solution in stuffed derivatives of quartz: A powder synchrotron study of the  $LiAlSiO_4$ - $SiO_2$  join*, Am. Min., **85**, 971 - 979
- H. XU, P.J. HEANEY UND H. BÖHM (1999a): *Structural modulations and phase transitions in  $\beta$ -eucryptite: an in situ TEM study*, Phys. Chem. Min., **26**, 633 - 643
- H. XU, P.J. HEANEY, A. NAVROTSKY, L. TOPOR UND J. LIU (1999b): *Thermochemistry of stuffed quartz-derivative phases along the join  $LiAlSiO_4$ - $SiO_2$* , Am. Min., **84**, 1360 - 1369
- H. XU, P.J. HEANEY, D.M. YATES, R.B. VON DREELE AND M.A. BOURKE (1999c): *Structural mechanisms underlying near-zero thermal expansion in  $\beta$ -eucryptite: A combined synchrotron x-ray and neutron Rietveld analysis*, J. Mater. Res., **14**-7, 3138 - 3151
- T.O. YEATES (1988): *Simple statistics for Intensity data from twinned specimens*, Acta Cryst., **A44**, 142 – 144
- H.G. ZACHMANN (1987): *Mathematik für Chemiker*, 4. Aufl., VCH, 664 S.



# Anhang

---

## Tabellarische Übersicht über $\beta$ -Eukryptit in der Literatur

Die nachfolgenden Tabellen zitieren verschiedene Synthesen von  $\beta$ -Eukryptit aus der Literatur. Insbesondere Tab. A-1 ermöglicht durch die Dichte der Information wichtige Schlussfolgerungen hinsichtlich der Phasenübergänge des  $\beta$ -Eukryptits. Insbesondere fällt auf, dass die Phasenübergangstemperaturen  $T_0$  bis  $T_2$  stark von Probe zu Probe variieren. Zu den Schlussfolgerungen vgl. Kap 2. Ausgewählt wurden insbesondere solche Literaturzitate, die Informationen zu mehreren Spalten beinhalten.

Tab. A-1: Synthesergebnisse für  $\beta$ -Eukryptit in der Literatur<sup>86</sup>

Autoren	Chemismus <sup>87</sup>	Synthese	Probe	RT: a-Ref	RT: c-Ref	T <sub>0</sub> [°C]	T <sub>1</sub> , T <sub>2</sub> [°C]	RT-Gitterkonstanten [Å]	Ausdehnung	Bemerkungen
SCHULZ, 1974	„ $\beta$ -Eukryptit“	Nach (1)	Einkristall pulverisiert	Ja	Ja	460	-	a 10.5015(8) c 11.185(3)	$\alpha_a$ 7.8(3)*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> $\alpha_c$ -17.5(2)*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> $\alpha_V$ -2.1(3)*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	Vgl. mit Probe in 2: Voll-Ausdehnung von 1 negativer als von 2. Modell auf wachsende Li <sup>VI</sup> -besetzung mit T basiert.
SCHULZ, 1974	„ $\beta$ -Eukryptit“	Gleicher Kristall wie oben + 385 h 1300 °C	Einkristall pulverisiert	Nein „im Pulver“	Ja	-	-	a 10.5088(6) c 11.147(2)	$\alpha_a$ 6.9(4)*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> $\alpha_c$ -15.5(6)*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> $\alpha_V$ -1.4(3)*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	Warum trotzdem a=10.5? „Heat treated sample behaves like non ~ at higher T“.
TSCHERRY ET AL., 1972a;	„ $\beta$ -Eukryptit“	Kristalle aus (1)	Einkristall	Ja	Ja	400	-	a 10.4818(3) c 11.1750(7)	$\alpha_a$ 7.9*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> $\alpha_c$ -15.2*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> $\alpha_V$ 0 K <sup>-1</sup>	
GILLERY UND BUSH, 1959	„ $\beta$ -Eukryptit“	?	?	?	?	?	?	a 10.496 c 11.203	$\alpha_a$ 8.2*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> $\alpha_c$ -17.6*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	
TIEN UND HUMMEL, 1964	„ $\beta$ -Eukryptit“	?	?	?	?	?	?	a 10.498 c 11.186	$\alpha_a$ 7.9*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> $\alpha_c$ -16.9*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> $\alpha_V$ 0 K <sup>-1</sup>	
PILLARS UND PEACOR, 1973	„ $\beta$ -Eukryptit“	-	Einkristall	Ja	Ja	460	-	a 10.497(3) c 11.200(5)	$\alpha_a$ 8.6*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> $\alpha_c$ -18.4*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	MoK $\alpha$ , DTA: kein Nachweis von T <sub>0</sub>
XU ET AL., 1999a	„ $\beta$ -Eukryptit“	Wie (3)	Pulver	Ja	Ja	-	-	a 10.4971(1) c 11.1951(1)	$\alpha_a$ 7.26*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> $\alpha_c$ -16.35*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> $\alpha_V$ -6.34*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	
XU ET AL., 1999a	„ $\beta$ -Eukryptit“	(4)	Pulver	Nein	Nein	-	-	2a 10.1951(1) 2c 10.9891(3)	$\alpha_a$ 5.98*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> $\alpha_c$ -3.82*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> $\alpha_V$ 8.32*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	
TSCHERRY ET AL., 1972b	Li <sub>0.95</sub> Al <sub>0.98</sub> Si <sub>1.0</sub> O <sub>2</sub>	Kristalle aus (5)	Einkristalle	Ja	Ja	-	-	a 10.4818(3) c 11.1750(7)	-	Kristalle wahrscheinlich identisch mit (1).
GUTH, 1979	„ $\beta$ -Eukryptit“, reines <sup>7</sup> Li	„Züchtung nach Flux-methode“	Einkristall, 3.5 mm	Ja	Ja	482 <sup>88</sup>	482 <sup>88</sup> , 459	a 10.502(5) <sup>89</sup> c 11.185(5)	-	

<sup>86</sup> Ziffern in runden Klammern beziehen sich auf die Nummer des Eintrags in Tab. A-2.<sup>87</sup> Die Stöchiometrie des  $\beta$ -Eukryptits reflektiert angegebene chemische Analysen. „ $\beta$ -Eukryptit“ bedeutet, dass keine chemische Analyse angegeben wurde.

Autoren	Chemismus <sup>87</sup>	Synthese	Probe	RT: a-Ref	RT: c-Ref	T <sub>0</sub> [°C]	T <sub>1</sub> , T <sub>2</sub> [°C]	RT-Gitterkonstanten [Å]	Ausdehnung	Bemerkungen
TSCHERRY UND LAVES, 1970 (1)	„ $\beta$ -Eukryptit“	Kristalle aus (1)	Einkristalle	Ja	Ja	400	-	-	-	1000-1400 °C-Tempere führt zu Satellitenpaaren und dann zu Verschwinden. Ursache: Si/Al-Unordnung.
BEHRUZI UND HAHN, 1967	„ $\beta$ -Eukryptit“	Kristallisation aus Glas, $\geq 750$ °C	Pulver, hier 1000 °C	Nein	Ja	-	-	a 5.248(1) c 11.196(2)	-	C + Vol. wachsen mit Entglaugs-T bis 1050 °C. Danach abfallend. $\Rightarrow$ Größte Kationenordnung bei 1050 °C.
BEHRUZI UND HAHN, 1967	„ $\beta$ -Eukryptit“	Kristallisation aus Glas, $< 750$ °C	Pulver, hier 600 °C	Nein	Nein	-	-	a 5.256(2) c 5.531(1) = 11.062/2	-	250 °C unterhalb T <sub>g-<math>\beta</math></sub> entsteht $\beta$ -Eukryptit. T <sub>Schmelz</sub> = 1410 °C.
BEHRUZI UND HAHN, 1977	„ $\beta$ -Eukryptit“	-	Einkristall	-	-	-	-	a 5.244 c 5.546 = 11.092/2	Typ 1: c hat bei 600 °C ein Minimum $\Rightarrow$ „leicht positive Ausdehnung.“	Typ 1 (a-c) zwischen 600 und 1000 °C irreversibel in Typ 2 (a-2c).
LIECHTENSTEIN ET AL.,	„ $\beta$ -Eukryptit“	(3)	Pulver	Ja	Ja	-	-	a 10.4940(3) c 11.1921(4)	-	-
KHOSROVANI UND SLEIGHT, 1999	„ $\beta$ -Eukryptit“	(9)	Pulver	?	?	-	-	a 10.498(1) c 11.181(1)	-	-
V. ALPENET AL., 1977b	„ $\beta$ -Eukryptit“	-	Einkristall	Ja	Ja	440	?, 420	-	-	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub>
V. ALPENET AL., 1977a	„ $\beta$ -Eukryptit“	Nach (6)	Einkristall	Ja	Ja	460 <sup>90</sup>	480, 420	-	-	-
PRESS ET AL., 1980	„ $\beta$ -Eukryptit“	(6)	Einkristall, 1.2 cm <sup>3</sup>	Ja	Ja	482 <sub>5</sub> (1)	490(2) , 430(5)	-	-	Satellitenintensität separiert in diffusen und Bragganteil. Diffuse I nur bei Satelliten.

<sup>88</sup> T<sub>0</sub> wurde im angegebenen Verfahren offenbar nicht berechnet, sondern als konstant gesetzt. T<sub>2</sub> wurde aus dem Abknicken der Kurve log(I) gegen log(1-T/T<sub>0</sub>) ermittelt. T<sub>1</sub> wurde wie T<sub>0</sub> gesetzt. Wie in PRESS ET AL. (1980) wird zwischen Bragg- und diffusen Anteilen unterschieden. Bei T<sub>1</sub> verschwinden nicht die Satelliten sondern die Bragganteile.

<sup>89</sup> Gitterkonstanten bei 530 °C

<sup>90</sup> Zitiert nach TSCHERRY UND LAVES, 1970 und PILLARS UND PEACOR, 1973.

Anhang: Tabellarische Übersicht über  $\beta$ -Eukryptit in der Literatur

Autoren	Chemismus <sup>87</sup>	Synthese	Probe	RT: a-Reflex	RT: c-Reflex	T <sub>0</sub> [°C]	T <sub>1</sub> , T <sub>2</sub> [°C]	RT-Gitterkonstanten [Å]	Ausdehnung	Bemerkungen
RENKER ET AL., 1983	„ $\beta$ -Eukryptit“	Fluxmethode, sehr langsame Abkühlung	Einkristall	Ja + Satelliten	Ja	?	?, < RT	-	-	Satelliten bei RT. T <sub>0</sub> , T <sub>1</sub> , T <sub>2</sub> sind nicht angegeben. Abb. 1 zeigt aber bei 486 °C a-Reflex und nur noch diffuse Satelliten.
BIERHAUS, 1978	LiAlSiO <sub>4</sub>	(8) und Fluxmethode	Einkristallbruchstücke	Ja	Ja	-	-	Etwas > TSCHERRY ET AL., 1972b	-	Unklar, ob Probe aus (8) oder den Fluxversuchen stammt.
KRAUSE UND BÖHM, 1982	„ $\beta$ -Eukryptit“	(7) und BÖHM (Fluxmethode)	Einkristalle	Ja	Ja	Ca. 521-535	?	-	-	a-Reflexe und Satelliten reversibel. Große Domänen. Domänengröße reversibel
KRAUSE UND BÖHM, 1982	„ $\beta$ -Eukryptit“	(7) und BÖHM (Fluxmethode)	Einkristalle	Ja + Satelliten	Ja	< 326	?, < 326, 331 <sup>91</sup>	-	-	a-Reflexe und Satelliten reversibel. Kleine Domänen. Domänengröße reversibel
KRAUSE UND BÖHM, 1982	„ $\beta$ -Eukryptit“	(7) und BÖHM (Fluxmethode)	Einkristalle	Satelliten	Ja	-	-	-	-	

Tab. A-2: Synthesen von  $\beta$ -Eukryptit

Nr	Autoren	Synthese	Ergebnis, Kommentar
1	TSCHERRY UND LAVES, 1970	46.4% eucryptite + 29.2% LiF + 10.3% AlF <sub>3</sub> + 14.1% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; Pt-Tiegel. Aufschmelzung bei 1200 °C, ½ h. Abkühlung auf 1130 °C. Bei 0.5 bis 1 °C/min Abkühlung auf 1010 °C.	Einkristalle < 20mm. Hex. Bipyramiden. Z.T. Prismen! Farblos. a- + c-Reflexe. Tempern zwischen 1000 und 1400 °C liefert Satellitenpaare. Nach 2 Wochen komplettes Verschwinden der a-Reflexe.
2	TSCHERRY UND LAVES, 1970	Wie (1): „Züchtung unter 1000 °C.“	Diffuse a-Reflexe.
3	LIECHTENSTEIN ET AL., 1998	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub> *nH <sub>2</sub> O = 1:1:2; Festkörpersynthese: 15 h bei 1100 °C → Mörsern → Tempern: 24 h bei 1300 °C.	Pulver mit a- und c-Reflexen.

<sup>91</sup> Beim Aufheizen beobachtete KRAUSE bei 326 °C keine a-Reflexe und Satelliten mehr. Beim Abkühlen traten die Satelliten bei 331 °C auf.



Nr	Autoren	Synthese	Ergebnis, Kommentar
4	XU ET AL., 1999a	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} = 1:1:2$ ; Schmelze: 8 h bei 1873 K $\rightarrow$ an Luft zum Glass abgeschreckt $\rightarrow$ Mörsern $\rightarrow$ Rekrystallisiert: 1 h bei 1073 K	Pulver ohne a- und c-Reflexe
5	TSCHERRY, 1971	25 g $\text{LiCO}_3$ , 34,44 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 40,60 g $\text{SiO}_2$ , 55,54 g $\text{LiF}$ , 19,46 g $\text{AlF}_3$ , 26,80 g $\text{V}_2\text{O}_5$ ; Aufschmelzen im offenen Pt-Tiegel 2-4 h bei 1200 °C $\rightarrow$ 1/2 h Tempern im geschlossenen Tiegel $\rightarrow$ Schnell auf 1130 °C abkühlen $\rightarrow$ mit 1/2 bis 1 °C/min auf 1010 °C $\rightarrow$ Lösungsmittel abgiessen, Kristalle im Tiegel erkalten lassen	Hexagonale bipyramidale Kristalle, selten Prismen. Durchmesser bis 10 mm. Verfahren wahrscheinlich identisch mit (1). Hier ausführlicher beschrieben.
6	SCHÖNHERR UND SCHEDLER, 1977	1100 °C: $\text{LiCO}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (1:1:2 \text{ ohne } \text{H}_2\text{O})$ in Pt-Tiegel $\rightarrow$ polykristalliner $\beta$ -Eukryptit $\rightarrow$ Z.B. 45 g $\text{LiAlSiO}_4$ , 40 g $\text{LiF}$ , 15,2 g $\text{AlF}_3$ $\rightarrow$ 1 h: 1140 °C $\rightarrow$ Schnell: 1110 °C $\rightarrow$ 0,3 °C/min 1060 °C $\rightarrow$ 0,8 °C/min 1010 °C $\rightarrow$ Abkühlen bis > 970 °C $\rightarrow$ Schmelze abgiessen	Hexagonale Bipyramiden nach $\{1\ 0\ 1\}$ . a = 10,4948(9), c = 11,189(1). Z.T. Li-Spinellkristalle ( $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ ) nach $\{1\ 1\ 1\}$ . 3 Löslichkeitskurven L [ $g(\beta\text{-Eukryptit}) / 100\text{ g}(\text{LiF} \cdot \text{AlF}_3)$ ] für verschiedene $\text{LiF}:\text{AlF}_3$ bestimmt.
7	NAGEL, 1980	1 = (8,48 g $\text{Li}_2\text{CO}_3$ + 11,71 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 13,81 g $\text{SiO}_2$ ) + 2 = (41,58 g $\text{LiF}$ + 24,42 g $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) $\rightarrow$ 4 h: Aus 1 in Pt-Tiegel bei 750 °C $\text{CO}_2$ austreiben $\rightarrow$ 1 mit 2 mischen $\rightarrow$ bei 750 °C $\text{H}_2\text{O}$ austreiben $\rightarrow$ Tiegel dicht schließen (Flussmittel $\uparrow$ , $\text{SiF}_4 \uparrow$ ) $\rightarrow$ 2h: 1140 °C $\rightarrow$ Schnell: 1040 °C (Keime) $\rightarrow$ 1060 °C (Keimauslese) $\rightarrow$ 144 h: Abkühlen mit zunehmendem Gefälle, 138 h ca 0,3 °C/min + 6 h $t^3$ -Gesetz bis auf 980 °C. $\rightarrow$ Tiegel auf Deckel stellen: Kristalle am Boden, Schmelze am Deckel. $\rightarrow$ Langsam auf RT.	Klare, bis 8 mm große hexagonale Bipyramiden. EMS: Si:Al = 1:1, LAMMA <sup>92</sup> (Qualitativ): $^6\text{Li}^+$ und $^7\text{Li}^+$ , keine Peaks davor. Vernachlässigbare Verunreinigungen aus dem verwendeten Quarzmehl.
8	BIERHAUS, 1978	„Einwaage der Ausgangssubstanzen in Pt-Röhrchen“ $\rightarrow$ bei 900 °C $\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CO}_2$ austreiben $\rightarrow$ Pt-Röhrchen zuschmelzen $\rightarrow$ 4 h, 1550 °C (Schmelze) $\rightarrow$ Abschrecken $\rightarrow$ 50 h: 990 – 1000 °C (Rekrystallisieren)	LA2S, LA3S $\rightarrow$ Bruchstücke, Hochquarzphase; LA4S, LA5S $\rightarrow$ Bruchstücke, Keatiphase.
9	KHOSROVANI UND SLEIGHT, 1999	“ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ + $\text{Al}_2\text{O}_3$ + $\text{SiO}_2$ ” $\rightarrow$ Im $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel je 6 h bei 1273, 1504, 1588 und 1608 K gesintert, dazwischen jeweils neu gemörsert.	Pulver.

<sup>92</sup> LAMMA = „Laser-Analyse-Massenspektrometer“.



## Verwendete Computerprogramme

### Corinc

- Programm zur Datenreduktion von Diffraktometerdaten: Auf CAD4-Messdateien werden die übliche Lorentz-Polarisations- und zeitabhängige Korrektur zur Ermittlung der integrierten Intensitäten angewendet und ASCII-Dateien zur direkten Weiterverarbeitung in Shelx verwendet. (DRÄGER ET AL., 1971).

### Corel Draw

- Zeichenprogramm der Firma Corel Corporation®.

### Delphi

- Versionen 2.0 und 5.0.
- PASCAL-basierte, Objekt-orientierte Entwicklungsumgebung der Firma Borland® für Windows-Programme.

### Diamond

- Programm der Firma Crystal Impact GbR zur Darstellung von Kristallstrukturen.

### Excel 2000

- Tabellenkalkulationsprogramm der Firma Microsoft®.

### GKLS

- Im Rahmen dieser Arbeit mit Delphi entwickeltes Tabellenkalkulations- und Datenanalyseprogramm für MS Windows®. Hiermit wurden die axialen q-Scans erstellt, die zur Datensammlung für die modulierte Struktur verwendet wurden. Außerdem wurden die q-Scan-Daten anschließend in GKLS-Tabellen eingelesen und mit Hilfe von *least squares*-Analysen die integralen Intensitäten der Satelliten und a-Reflexe extrahiert. Für den zweiten Vorgang findet sich im nachfolgenden Abschnitt ein Ablaufschema.

## Least squares-Analyse mit GKLS

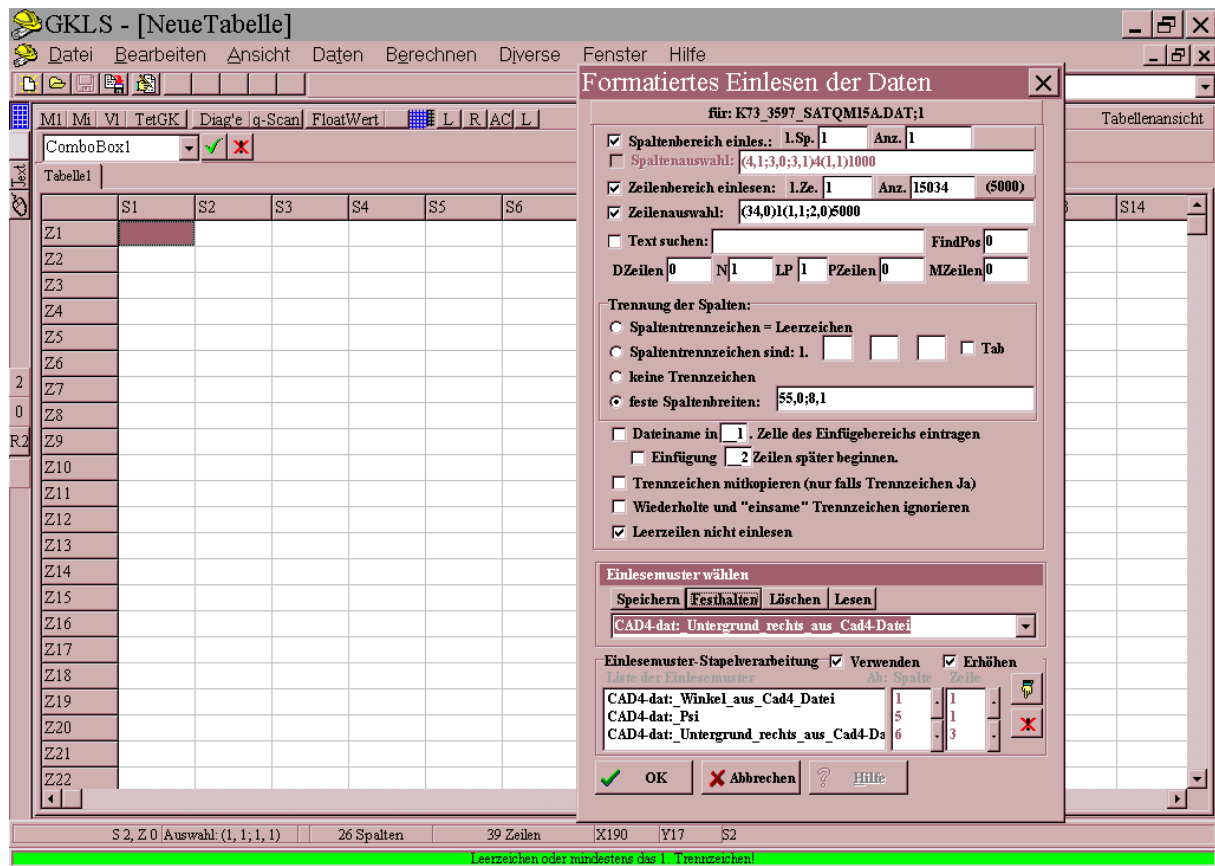


Abb. A-1: Im Hintergrund die „Tabellenansicht“ des Programms GKLS. Im Vordergrund der Dialog, mit dem das Einlesen verstreuter Informationen aus ASCII-Dateien durchgeführt wird. Hierdurch steht mit Hilfe von Einlesemustern und der Stapelverarbeitung von Einlesemustern ein Werkzeug zur Verfügung, mit dem die Daten des CAD4-Diffraktometers komfortabel und schnell eingelesen werden können.

GKLS präsentiert sich nach dem Programmstart als Tabellenkalkulationsprogramm (Abb. A-1, im Hintergrund). Für den Zweck einer Methodenentwicklung, während der sich die Datenstruktur jederzeit ändern, wurde mit dieser Form ein Höchstmaß an Flexibilität und Nachvollziehbarkeit erreicht. Ein eigenes Format mit der Dateierweiterung „KRI“ stellt sicher, dass die Arbeit mit GKLS zu jedem Zeitpunkt unterbrochen und wieder aufgenommen werden kann. Die kri-Dateien werden im ASCII-Format geschrieben, so dass sie mit jedem Editor geöffnet werden können.

1. Schritt: Daten in die Tabelle lesen. Die Indizes hkl mussten aus den q-Scan-Eingabedateien, die Winkel und die Intensität aus den dat-Dateien des CAD4 heraus gefiltert und in die Tabellen eingefügt werden. Hierzu wurde ein leistungsfähiger Dialog erstellt, mit dem dieser sich oft wiederholende Vorgang weitgehend automatisiert wurde (Abb. A-1), indem in sogenannten *Einlesemustern*, die in einer Stapelverarbeitung aneinander gereiht werden können, sämtliche Dialogeinstellungen gespeichert werden können.

2. Schritt: Darstellen der Daten und Verfeinern der Profilfunktionen. Nach dem Aufruf des Dialogs Datenbehandlung (Schalter „Diag’e“ oder F6) sind nacheinander die Dialogfelder

Daten, Diagramm und Verfeinerung auszufüllen. Auf der Seite Daten bzw. Verfeinerung befinden sich erneut „Muster-“ bzw. „Vorlage-“, Felder, in denen die Einstellungen der Seiten Daten und Diagramm bzw. Verfeinerung zur Wiederverwendung abgespeichert werden können.

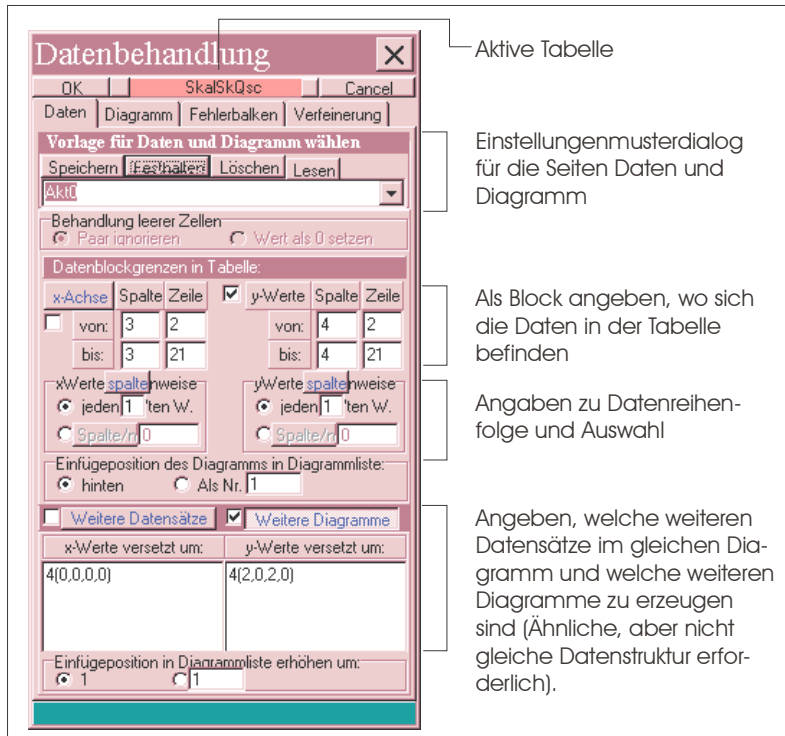


Abb. A-2: Details zur Seite „Daten“ im Dialogfeld Datenbehandlung. Im Feld „Vorlage“ können alle Einstellungen der Seiten Daten und Diagramm als Einstellungsmuster gespeichert werden, um sie später wieder zu verwenden.

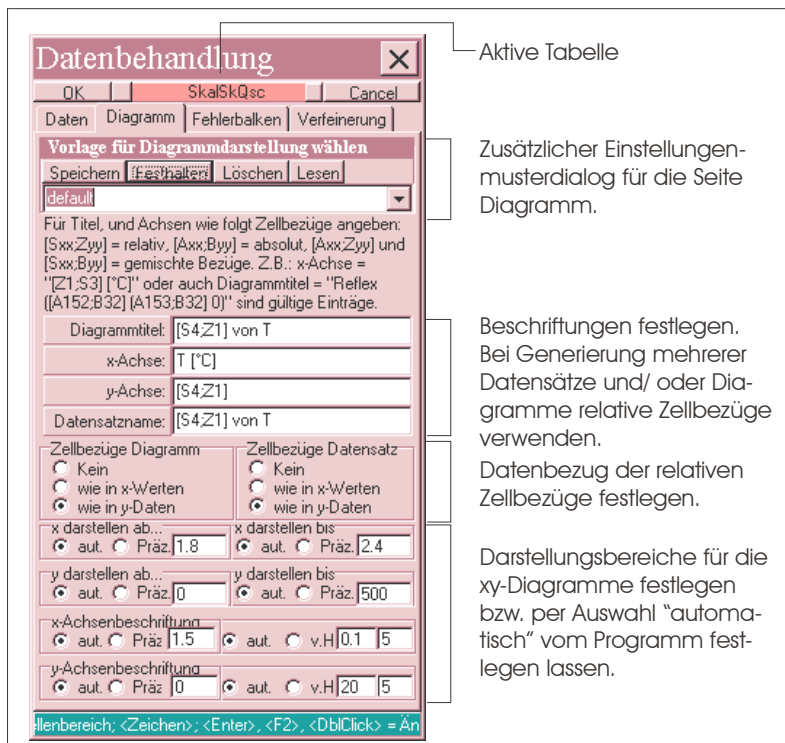


Abb. A-3: Details zur Seite „Diagramm“ im Dialogfeld Datenbehandlung. Im Feld „Vorlage“ können alle Einstellungen der Seite als Einstellungsmuster gespeichert werden, um sie später wieder zu verwenden.

Nach der Bestätigung des Dialogs „Datenbehandlung“ werden in Form einer Stapelverarbeitung pro Datensatz folgende Schritte ausgeführt. Der Datensatz wird gemäß den obigen Angaben der Seite „Daten“ aus der Tabelle gelesen, dann wird das Startmodell für die Verfeinerung aufgestellt. Formeln, die zur Definition von Startwerten verwendet wurden, werden ausgewertet, um die Startwerte für den aktuellen Datensatz zu ermitteln. Für jeden Parameter werden ggf. Grenzen, die Freigabe, der erste Zyklus der Freigabe, lineare Abhängigkeiten und ein Grenzkriterium „ESD-Grenze“ eingelesen. Letzteres dient dazu, den Parameter automatisch zu fixieren, falls Änderungen auftreten, die die Grenze überschreiten.

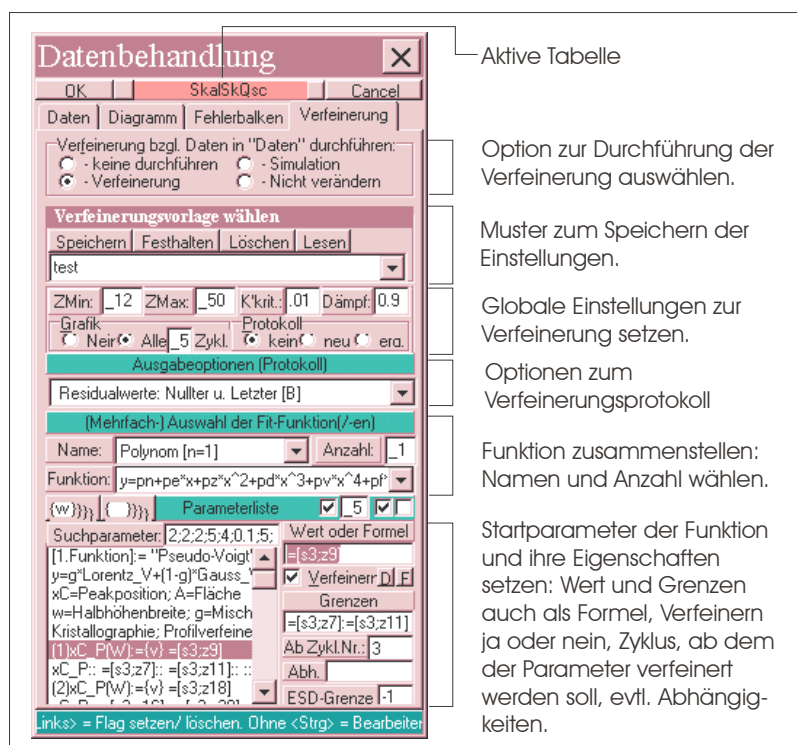


Abb. A-4: Details zur Seite „Verfeinerung“ im Dialogfeld Datenbehandlung. Im Feld „Vorlage“ können alle Einstellungen der Seite als Einstellungsmuster gespeichert werden, um sie später wieder zu verwenden.

Der Fortschritt der Verfeinerung wird grafisch und durch Ausgabe der aktuellen Residualwerte gezeigt und kann jederzeit durch die ESC-Taste unterbrochen werden. Nach dem Abschluss der Verfeinerung für den aktuellen Datensatz werden die Parameter zusammen mit den Datensatzparametern in eine Zeile der „Diagrammtabelle“ geschrieben. Dieser Ablauf wiederholt sich für alle Datensätze. Nach dem letzten Datensatz wechselt das Programm in die „Diagrammansicht“, in der auf Basis der Daten in der Diagrammtabelle die grafische und numerische Inspektion der Ergebnisse erfolgt.

3. Schritt: Grafikoptionen und Nachverfeinerung (Abb. A-5). Bei nicht-linearen Verfeinerungsproblemen wird aus den in 3.2.2 genannten Gründen nicht immer das absolute Minimum in F 3-1 gefunden. Daher ist in GKLS neben der numerischen Plausibilitätskontrolle der erzielten Parameter eine grafische Kontrolle der erreichten Übereinstimmung vorgesehen. In der Diagrammansicht stehen Optionen zur Verfügung, um die Verfeinerungsergebnisse

nebst Daten mit verschiedenen Gestaltungsoptionen zu betrachten, einzelne oder mehrere Verfeinerungen in Stapelverarbeitung nachzubearbeiten und die numerischen Verfeinerungsergebnisse formatiert in eine Tabelle oder eine Datei zu exportieren.

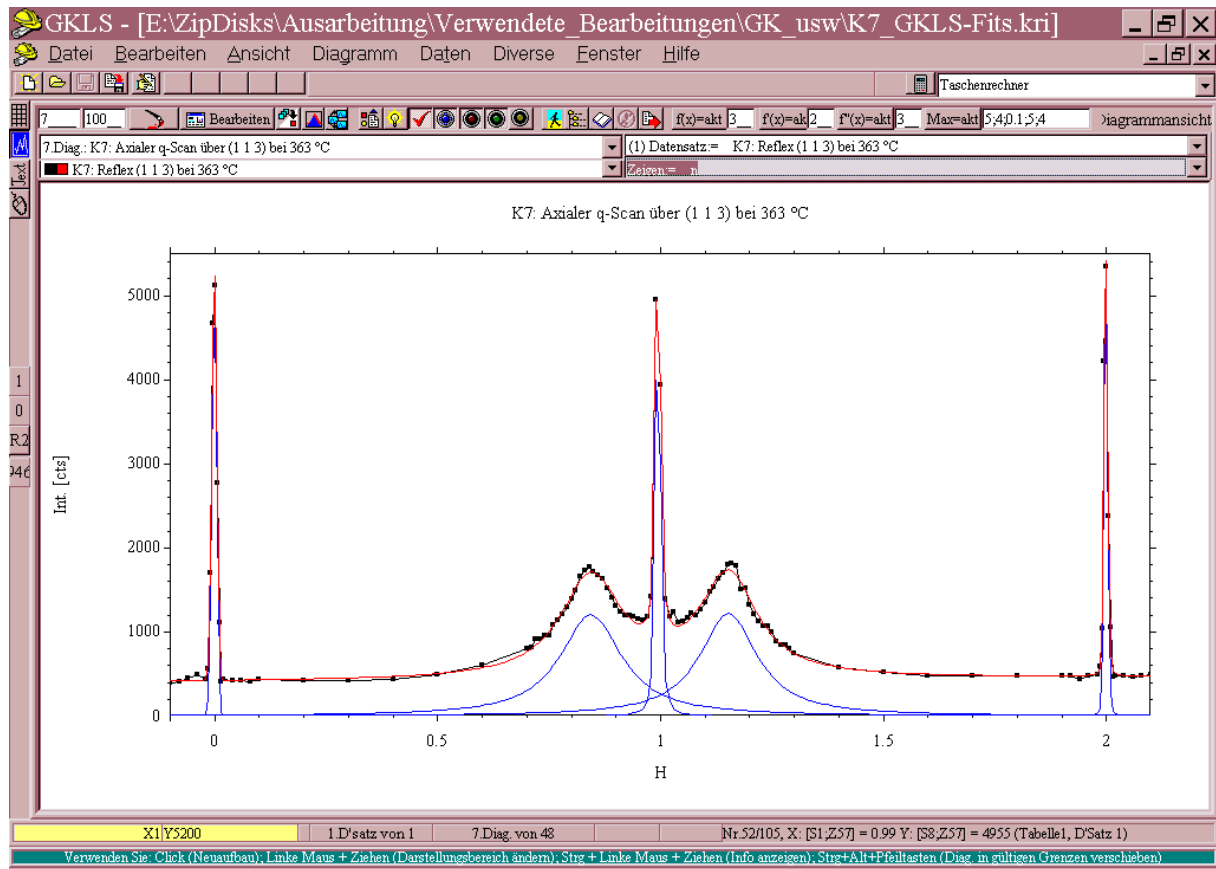


Abb. A-5: Diagrammansicht von GKLS. Über die Schalterleiste sind Optionen verfügbar wie Auswahl des aktiven Diagramms, Nachbearbeiten, Verschieben, Kopieren, Aus-/ Einblenden von Daten, Verfeinerung und Einzelprofilen, Ausgabe der Verfeinerungsergebnisse, Maximasuche, usw. Über die Auswahlfelder wird bestimmt: Das aktive Diagramm, der aktive Datensatz im Diagramm, Darstellungsoptionen zum aktiven Datensatz und Informationen sowie Optionen zur aktiven Verfeinerung. Die Statuszeile gibt Auskunft über die Mauszeigerposition im Diagramm, den aktiven Datensatz, das aktive Diagramm und den nächsten Datenpunkt unter dem Mauszeiger.

### Implementierte Funktionen und ihre partiellen Ableitungen

Das Programm GKLS wurde u. a. dazu erstellt, um die überlappenden Intensitäten von je zwei Satelliten- und einem a-Reflex zu separieren. Die hierfür zum Einsatz gebrachte *least squares*-Methode wurde in Abschnitt 3.2 diskutiert. Die im Zuge dieses Verfahrens verwendeten Profildfunktionen wurden in der Form verwendet, die in der Rietveld-Methode seit vielen Jahren mit Erfolg benutzt werden. Ihre Flächen sind auf Eins normiert und die Breitenparameter  $w$  auf die volle Halbhöhenbreite FWHM. Letzteres ist die in der Beugungsanalyse gängige Reflexbreite, während die Eins-Normierung den Vorteil hat, dass ein damit multiplizierter Parameter  $A$  gerade den Flächeninhalt unter dem Reflex widerspiegelt. Dies entspricht im vorliegenden Fall der gesuchten integralen Intensität.

Tab. A-3: Die in GKLS implementierten Funktionen und ihre partiellen Ableitungen.

Name	Funktion	partielle Ableitungen
<i>linear</i>	$y_c(x) = y_0 + y_1 \cdot x$	$\frac{\partial y_c}{\partial y_0} = 1$
		$\frac{\partial y_c}{\partial y_1} = x$
<i>Gauß</i>	$y_c(x) = \frac{A\sqrt{4\ln 2}}{w\sqrt{\pi}} \cdot e^{-4\ln 2 \left(\frac{x-xC}{w}\right)^2}$	$\frac{\partial y_c}{\partial A} = \frac{\sqrt{4\ln 2}}{w\sqrt{\pi}} \cdot e^{-4\ln 2 \left(\frac{x-xC}{w}\right)^2}$
		$\frac{\partial y_c}{\partial w} = \frac{A\sqrt{4\ln 2}}{w^2\sqrt{\pi}} \cdot e^{-4\ln 2 \left(\frac{x-xC}{w}\right)^2} \cdot \left(\frac{8\ln 2(x-xC)^2}{w^2} - 1\right)$
		$\frac{\partial y_c}{\partial xC} = \frac{A \cdot 16(\ln 2)^{3/2}(x-xC)}{w^3\sqrt{\pi}} \cdot e^{-4\ln 2 \left(\frac{x-xC}{w}\right)^2}$
<i>Lorentz</i>	$y_c(x) = A \cdot \frac{2}{w \cdot \pi} \cdot \left(1 + 4 \cdot \left(\frac{x-xC}{w}\right)^2\right)^{-1}$	$\frac{\partial y_c}{\partial A} = \frac{2}{w \cdot \pi} \cdot \left(1 + 4 \cdot \left(\frac{x-xC}{w}\right)^2\right)^{-1}$
		$\frac{\partial y_c}{\partial w} = \frac{A \cdot 2}{w \cdot \pi} \cdot \left(1 + 4 \cdot \left(\frac{x-xC}{w}\right)^2\right)^{-1} \cdot \left(\frac{8(x-xC)^2}{w^3} - \frac{1}{w}\right)$
		$\frac{\partial y_c}{\partial xC} = \frac{A \cdot 2}{w \cdot \pi} \cdot \left(\frac{8(x-xC)}{w^2}\right) \cdot \left(1 + \frac{4(x-xC)^2}{w^2}\right)^{-2}$
<i>Pseudo-Voigt</i>	$y_c(x) = \gamma \cdot \text{Lorentz} + (1 - \gamma) \cdot \text{Gauß}$	$\frac{\partial y_c}{\partial \gamma} = \text{Lorentz} - \text{Gauß}$
		$\frac{\partial y_c}{\partial A} = \gamma \cdot \partial \text{Lorentz} / \partial A - (1 - \gamma) \cdot \partial \text{Gauß} / \partial A$
		$\frac{\partial y_c}{\partial w} = \gamma \cdot \partial \text{Lorentz} / \partial w - (1 - \gamma) \cdot \partial \text{Gauß} / \partial w$
		$\frac{\partial y_c}{\partial xC} = \gamma \cdot \partial \text{Lorentz} / \partial xC - (1 - \gamma) \cdot \partial \text{Gauß} / \partial xC$

Diese Form der Profildfunktionen findet sich zwar standardmäßig in der Rietveldliteratur, aber nicht in gängigen Lehrbüchern der Mathematik. Die partiellen Ableitungen der Funktionen sind dagegen auch in der von mir herangezogenen Rietveldliteratur nicht aufgeführt. Da sie für die Programmierung von GKLS notwendig waren, erscheint es sinnvoll, die entsprechenden Formeln hier tabellarisch anzugeben. Auf Angaben zu den weiteren Funktionen in GKLS wurde verzichtet, da sie in den Lehrbüchern bzw. Tabellenwerken der Mathematik verzeichnet sind.



## KoSys

- Selbständig unter Windows ausführbares Programm (ab Windows 95).
- Im Rahmen dieser Arbeit mit Delphi 5.0 programmiert.
- Verarbeitet ZTR- und VPT-Dateien aus ZellTran zur Darstellung von Atompositionen, Differenzvektoren und Pattersonvektoren. Im Hintergrund kann eine Pixelgrafik geladen werden.

## Origin

- Tabellenkalkulations- und Datenanalyseprogramm der Firma Microcal Software.

## RETRIEVE/ ICSD

- Datenbank ICSD, © Gmelin Institut, FIZ Karlsruhe. Enthält mehrere 10000 Strukturmodelle.
- Datenbankprogramm ICSD/ RERTRIEVE von M. Berndt, 1997, © Gmelin Institut, FIZ Karlsruhe. Dient der Datenextraktion aus der ICSD-Datenbank.

## Shelx

- Programmsystem zur Kristallstrukturanalyse gegen Beugungsdaten von SHELDRICK (1997a und b).

## TWIN3.0

- Programm zur Untersuchung von Beugungsdaten auf die Gegenwart von Zwillingsselementen nach BRITTON (1972) und YEATES (1988).

## TwinTest

- Selbständig unter Windows ausführbares Programm (ab Windows 95).
- Im Rahmen dieser Arbeit mit Delphi 5.0 programmiert.
- Testet Einkristalbeugungsdatensätze auf Zwillingsselemente nach BRITTON (1972) und YEATES (1988).
- Erlaubt neben normalen Zwillingsselementen Untersuchung mehrfacher Zwillingsselemente wie eine 3-zählige Achse im modifizierten Britton-Test, Einschränkung der zu untersuchenden Daten mit Hilfe von HKL-Bedingungen und durch Sigma-Summenschränken

sowie besonders schnelles Arbeiten durch Verwendung von Speichermustern für die meisten Programmeinstellungen.

## XTAL

- Programmsystem zur Kristallstrukturanalyse gegen Beugungsdaten.

## Word 2000

- Textverarbeitungsprogramm der Firma Microsoft<sup>®</sup>. Zur Erstellung dieser Ausarbeitung.

## ZellTran

- Selbständig unter Windows ausführbares Programm (ab Windows 95).
- Im Rahmen dieser Arbeit mit Delphi 5.0 programmiert.
- Modus „Transform“: Zelltransformation mit benutzerdefinierter 4x4-Matrix und beliebiger Änderung der Symmetrie mit anschließendem Strukturvergleich.
- Modus „Vergleichen“: Strukturvergleich nach benutzerdefinierter Zelltransformation zwischen zwei beliebigen Strukturen mit beliebiger Symmetrie.
- Liest CIF-, Shelx-INS- und Shelx-RES-Dateien, sowie beliebige ASCII-Dateien nach benutzerdefiniertem Format.
- Schreibt CIF-, Shelx-RES, GSAS-Atommakro- und ZellTran eigenes ZTR-Format.
- Auf der Seite „Tools“ des Hauptfensters können die Reflexe einer Shelx-HKLF4-Datei mit der gleichen Matrix transformiert werden. Dabei werden die Regeln der International Tables for Crystallography (HAHN, 1983) hinsichtlich ko- und kontravarianter Größen befolgt.
- Ebenfalls auf der Seite „Tools“ befindet sich das Feld „Translationen untersuchen“. Der Benutzer gibt an: Auslöschungs- und Beugungsbedingungen eines beobachteten Beugungsbildes, vermutete Pseudotranslationsvektoren und einen zu untersuchenden Bereich für H, K und L. Das Programm bildet nach benutzerdefinierten Kriterien Teilsätze dieser Vektoren. Für jeden Teilsatz werden alle möglichen Kombinationen ermittelt und daraufhin untersucht, ob sie im angegebenen HKL-Bereich die beobachteten Auslöschungen und Beugungsbedingungen erzeugen. Das Verfahren geht auf einen Ansatz von NIGGLI(1959) zurück und wurde hier in abgewandelter Form verwendet.
- Berechnet wird zu jedem Atom in der ersten Struktur („Quellstruktur“) der Abstandsvektor und der Abstand zum nächstliegenden Atom in der zweiten Struktur („Zielstruktur“

oder „2. Struktur“). Die Atomkoordinaten der zweiten Struktur und die Abstandsvektoren können in KoSys dargestellt werden.

- Sämtliche Atome der vollen Elementarzelle beider Strukturen werden in separaten Tabellen in der Tabellenansicht aufgeführt. Auf beide Atomlisten können unabhängig verschiedenste Operationen angewendet werden:
  - Direktes Editieren der Atomnamen, -koordinaten, -besetzungsfaktoren und der isotropen Temperaturfaktoren in den Atomtabellen.
  - Im Kontextmenü: Tabellenmanipulationen wie Atome verdoppeln, Tabelle oder Auswahl kopieren, Einfügen, Atomeinträge einfügen oder löschen.
  - Direktes Editieren der Symmetrieoperatoren in separater Tabelle.
  - Schalter „Quelle lesen“, „Ziel lesen“: Reduktion einer veränderten Atomliste zur asymmetrischen Einheit mittels Symmetrieoperatoren und Expansion auf gesamte Elementarzelle. Anschließend erneut Test auf Identität mit der jeweils anderen Struktur.
  - Dialog Nachbarn suchen (Schalter „D“): Berechnung von Abständen und Winkeln bezüglich einer benutzerdefinierten Zentralposition. Freie Verschiebung der Zentralposition nach einzelnen Koordinaten oder parallel eines benutzerdefinierten Vektors möglich. Verschobene Position kann in Atomtabelle zurück übertragen werden. Die Abstände in der Abständetabelle aufgeführten Liganden zur Zentralposition können mit einem benutzerdefinierten Faktor skaliert werden, ohne die Orientierung zur Zentralposition zu verändern (z.B. „Atmen“ von Tetraedern). Anschließend können die so verschobenen Positionen in die Atomtabelle zurück übertragen werden.
  - Dialog Strukturfaktorgehilfe (Schalter „F“): Mit benutzerdefinierten Optionen werden für beide Strukturen unabhängig Strukturfaktoren berechnet. Optionen betreffen die Berücksichtigung von Temperaturfaktoren, atomaren Formfaktoren, anomale Dispersion und Lorentz-Polarisationsfaktoren und werden direkt im Dialogfenster gesetzt. Beobachtete Strukturfaktoren im Shelx-HKLF4-Format können zum Vergleich hinzu geladen werden. Nach Eingabe eines beliebigen Zonenvektors  $[uvw]$  und eines Schichtindex  $n$  oder durch Festlegung von Rotationen des reziproken Gitters werden aus den  $F_c$ ,  $F_o$ ,  $F_o - F_c$  oder  $(F_o - F_c)/F_o$  Präzessionsaufnahmen ähnliche Diagramme beliebiger reziproker Ebenen gezeichnet.
  - Dialog rigid body-Modellierer, GSAS-Typ (Schalter „r.b.“): Die in einer der beiden Atomtabellen markierten Atome können durch einen abstrakten starren Körper modelliert werden, der durch gleich viele Atome in benutzerdefinierter Anordnung

- gegeben ist. Dabei wird den Konventionen von GSAS gefolgt, so dass die für GSAS erforderliche Eingabe der Schwerpunktkoordinaten und der Rotationswinkel des starren Körpers ausgegeben werden kann. Die Ermittlung dieser Parameter erfolgt durch numerische Eingabe bzw. bei gleichzeitiger graphischer Kontrolle.
- Modulationsleiste (im Tabellendialog): Durch Angabe eines Wellenvektors  $\mathbf{k}$  und einer von  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{x}$  und  $\text{sof}$  abhängigen Funktion können die Ortsparameter  $\mathbf{x}$  bzw. die Besetzungsfaktoren  $\text{sof}$  von markierten Atomen neu berechnet werden. So kann z.B. einer Überzelle eine Modulationsfunktion überprägt werden.
  - Sortierenleiste (im Tabellendialog): Der Benutzer kann vier unabhängige Sortierkriterien zur Sortierung der Atome in einer der beiden Tabellen verschachteln. Sortierbar sind N (Atomname), n (Zeilennummer), x, y, z (Ortskoordinaten), Z (Ordnungszahl),  $|\mathbf{p}|$  (kartesischer Abstand vom Ursprung) und Id (Name des nächsten Atoms aus der jeweils anderen Struktur).
  - Dialog „Matrix anwenden“ (Schalter „M“): Auf die markierten Atome kann eine beliebige 4x4-Matrix angewendet werden.
  - Dialog ZTT-Datei speichern (Schalter „Z“): Speichert nach Abfrage eines Dateinamens eine ZTT-Datei, in der sämtliche Variablenfelder, Programmeinstellungen und Tabellen (Atome und Strukturfaktoren) festgehalten werden. Dies dient dazu, den aktuellen Zustand einer Bearbeitung so festzuhalten, dass anschließend durch Aufruf dieser Datei im gleichen Zustand weiter gearbeitet werden kann.
  - Schalter „0“: Ersetzt die Koordinaten der markierten Atome durch diejenigen Duplikate, die dem Ursprung am nächsten liegen.
  - Schalter „1“: Ersetzt die Koordinaten der markierten Atome durch diejenigen Duplikate, die innerhalb der ersten Elementar liegen, d.h.  $0 \leq x, y$  und  $z < 1$ .
  - Schalter „n.N.“: Sucht für das markierte Zentralatom so viele nächste Nachbarn, wie der Benutzer im Editierfeld links daneben angegeben hat. Die gefundenen Atome werden in der Atomtabelle direkt unter das Zentralatom geschoben. Dies ist insbesondere als Vorbereitung für den rigid body-Modellierer nützlich.
  - Schalter „f.R.“: Das Programm bildet eine Liste aller Differenzvektoren zwischen den Atomen der aktiven Atomtabelle. Diese werden auf ein Raster gerundet, das der Benutzer durch die Zahl der Stützstellen im Editierfeld links neben dem Schalter festlegt. Schließlich werden die Häufigkeiten der gerundeten Differenzvektoren gebildet und diese als Tabelle in einem gesonderten Editierfenster ausgegeben. Die Ausgabe kann in eine ASCII-Datei gespeichert werden. Der Dialog ist nützlich, um Pseudotranslationen in einem Strukturmodell aufzuspüren.

- Schalter „I.D.“: Das Programm bildet eine Liste der Differenzvektoren aller Atome zu den vom Benutzer ausgewählten Atomen. Die Vektoren werden auf das durch die Option „Differenzvektoren“ im Dialog „Optionen“ festgelegte Maß gerundet und anschließend im gleichen Stil wie bei Schalter „f.R.“ in einem gesonderten Editierfenster ausgegeben.
- Schalter „O“: Öffnet den Optionendialog, der auch über den Schalter „Opt.“ des Hauptfensters zu öffnen ist.

#### *Ablaufschema für Strukturvergleiche mit ZellTran*

Nach dem hier angegebenen Ablaufschema wurde beispielsweise der Vergleich der in der Literatur angegebenen Modelle für Tief- $\beta$ -Eukryptit und Hoch- $\beta$ -Eukryptit in Abschnitt 5.3.1.1 durchgeführt.

1. Einlesen der Gitterkonstanten, Symmetrieeoperatoren, Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren der ersten Struktur. Einbettung der Gitterkonstanten in ein kartesisches Koordinatensystem gemäß GIACOVAZZO (1992).
2. Expansion der asymmetrischen Einheit mittels Symmetrieeoperatoren in P 1.
3. Anpassung der Größe der P 1-Zelle an eine mit der Zelle der Vergleichsstruktur identische Zelle.
4. Transformation der Koordinaten und Gittervektoren mit der benutzerdefinierten Transformationsmatrix T (z.B. in F 5-3). Zwischenspeichern in geeignete Variablenfelder.
5. Einlesen der Vergleichsstruktur: Gitterkonstanten, Symmetrieeoperatoren, Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren. Einbettung in kartesisches System.
6. Expansion der asymmetrischen Einheit der Vergleichsstruktur mit Hilfe der Symmetrieeoperatoren in P 1-Zelle und Zwischenspeichern in ein Variablenfeld.
7. Vergleich der Strukturen aus 4. und 6. im Koordinatensystem der Vergleichsstruktur:
  - Für jedes Atom aus 4. Auffinden der nächsten Atome aus 6. und umgekehrt.
  - Benutzerdefinierter Grenzwert von z.B. 0.01 Å entscheidet über gleich oder ungleich.
  - Falls Abstand [Å] < Grenzwert, dann als identisch markieren und Partner merken.
  - Falls Abstand [Å] > Grenzwert, dann Differenzvektor und Partner merken.
8. Das Ergebnis des Vergleichs im ZellTran-eigenen ZTR-Format speichern.



# Danksagung

---

- Personenbezogene Daten wurden gelöscht, um den Anforderungen für die elektronische Veröffentlichung zu genügen.
- Der DFG danke ich für die finanzielle Förderung unter dem Aktz. BO 666/15-1.