Konzeptionelle und experimentelle Entwicklung einer holographischen Methode in der Röntgenstrukturanalyse

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Karin Anduleit

aus Hamburg

Hamburg
2002

Gutachter der Dissertation	:	Prof. Dr. G. Materlik Prof. Dr. U. Bismayer
Gutachter der Disputation	:	Prof. Dr. G. Materlik Prof. Dr. G. Huber
Datum der Disputation	:	29. April 2002
Dekan des Fachbereichs Physik und Vorsitzender des Promotionsausschusses	:	Prof. Dr. F.-W. Büßer

Kurzfassung

Die Röntgenbeugung ist seit vielen Jahren das am weitesten verbreitete Mittel zur Strukturanalyse von kristallinen Proben. Dabei ist jedoch immer ein Modell der Struktur als Ausgangspunkt erforderlich, was im sog. Phasenproblem der Kristallographie begründet liegt. Anders verhält es sich in der Holographie, wo aus der Interferenz der am Objekt gestreuten Wellen mit einer wohlbekannten Referenzwelle Phaseninformation erhalten wird.

Es wird hier eine Methode vorgestellt, die sich in der Interpretation von (Bragg-) Beugungsbildern kristalliner Proben eines Ansatzes bedient, der dem der Holographie verwandt ist. Voraussetzung ist, daß ein Teil der Elektronendichte in der Elementarzelle bekannt ist. Die Streuung an diesen Teil interferiert mit der am unbekannten Anteil der Elektronendichte gestreuten. Die beiden Anteile werden analog zur Holographie als Referenz- und Objektwelle bezeichnet. Die dann gemessene Intensität enthält Informationen über die Phase der Objektwelle, die durch genaue Kenntnis der Referenzwelle zugänglich wird. Im Gegensatz z.B. zur Holographie mit sichtbarem Licht ist der unbekannte Anteil hier jedoch nur numerisch zu rekonstruieren. Es wird gezeigt, daß dieser Ansatz Gemeinsamkeiten mit den Methoden der Kristallographie, der Bildrekonstruktion und der atomarauflösenden Röntgenholographie hat. Der Ansatz wird dann erweitert zur Untersuchung nicht periodischer Punktdefektstrukturen in anorganischen Kristallen. Die praktische Anwendbarkeit wird an verschiedenen Beispielen demonstriert, wobei sowohl simulierte als auch gemessene Datensätze verwendet werden. Daraus werden Aussagen über Genauigkeit und Aussagekraft der rekonstruierten Elektronendichteverteilung abgeleitet.

Als eine neue Fragestellung wird der Einbau von Erbium (0,4 %) in Scandiumoxid (Sc_2O_3) untersucht. Dabei wird festgestellt, daß Erbium nicht wie aufgrund seiner chemischen Eigenschaften angenommen, substitutionell in den Kristall eingebaut wird. Es besetzt vielmehr einen Zwischengitterplatz, der an eine Sauerstoff-Leerstelle gekoppelt ist.

Abstract

Conceptual and experimental development of a holographic method in X-ray structure determination

For several years X-ray diffraction is the most common approach for structure analysis of crystalline samples. Still structure determination always requires a model as a starting point, due to the so called crystallographic phase problem. This is different in Holography, where phase information is obtained from the interference between the wave scattered from the object and a well known reference wave.

A new method is presented here, which interpretes Bragg scattering patterns of crystalline samples in a holographic way. It is provided that a part of the electron density in the unit cell is known. The wave scattered from this part interferes with the wave, scattered from the unknown part of the electron density. They are called reference and object wave in analogy to holography. The measured intensity then contains information about the phase of the object wave, which is achievable by the knowledge of the reference wave. In contrast to e.g. holography with visible light the underlying electron density can only be reconstructed numerically. Similarities between this approach and methods of crystallography, image-recovery and atomic resolution X-ray holography are discussed. This approach is then extended to study the non-periodic structure of point defects in inorganic crystals. The capability of this approach is demonstrated in several examples using both, simulated and measured data. The accuracy and the reliability of this method are derived in this way.

The incorporation of Erbium (0.4 %) in Scandium-oxide (Sc_2O_3) is studied as a new subject. It is found that Erbium, which was expected to be built in substitutionally due to its chemical properties, can be located in an interstitial position. This position is coupled with an oxygen vacancy.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

Mit einem immer genauer werdenden Verständnis der Vorgänge in der Natur ist auch das Interesse an Vorgängen auf atomarer Ebene größer geworden. Antworten auf offene Fragen finden sich immer häufiger aus der Kenntnis der Struktur eines Objektes mit einer Genauigkeit, die im Bereich unter der atomarer Abstände liegt, also im Bereich von weniger als $1 \cdot 10^{-10}$ m. Die Entwicklung neuer Strahlungsquellen geeigneter Wellenlängen geht mit dieser Entwicklung einher und eröffnet immer neue experimentelle Möglichkeiten. Dennoch ist es bisher für viele Arten von Proben noch nicht möglich, ihre Struktur auf dieser Größenskala zu bestimmen. Für einige Arten von Proben, wie z.B. Kristalle existieren etablierte Methoden der Strukturanalyse. Diese profitieren von der besonderen Struktur der Kristalle, nämlich ihres periodischen Aufbaus. Das Gebiet der Kristallographie existiert bereits seit dem 19. Jahrhundert. Der Nachweis der Gitterstruktur der Kristalle gelang mit der Entwicklung der ersten Röntgenröhren, und seit diesen ersten Erfolgen wurden verschiedenste Methoden der Kristallstrukturbestimmung entwickelt und verfeinert.

Ein wesentlich neuerer Ansatz entstand aus der Überlegung, die Methode der Holographie, die im Bereich größerer Wellenlängen ein etabliertes Mittel zur Abbildung von Objekten ist, auf Röntgenwellenlängen zu übertragen. Dennoch ist auch hier die Menge der für diese Art von Untersuchungen geeigneter Strukturen eingeschränkt.

Die in der Strukturbestimmung verfügbaren Methoden decken also noch lange nicht alle interessanten Fragestellungen ab. Ein Vorschlag zur Verbindung der Methoden in der Kristallographie mit denen der Röntgenholographie wurde 1993 von A. Szöke gemacht. Seine Idee bildet den Ausgangspunkt dieser Arbeit. Ziel soll es hier sein, einerseits die unterschiedlichen Ansätze dieser Methoden mit ihren Vor- und Nachteilen sowie ihre Verbindungen untereinander aufzuzeigen, andererseits den von A. Szöke vorgeschlagenen Ansatz auf eine weitere, noch nicht unter diesem Gesichtspunkt betrachtete, Klasse von Proben, die Punktdefektstrukturen, zu erweitern und die praktische Durchführbarkeit nachzuweisen. Als Beispielsubstanz wurde ein mit Erbium dotierter Kristall Scandiumoxid (Sc_2O_3) ausgewählt, wobei der Einbau von Erbium als Ursache zur Bildung von Punktdefekten untersucht werden kann.

Folgend dem Arbeitstitel dieser Arbeit: “Konzeptionelle und experimentelle Entwicklung einer holographischen Methode in der Strukturanalyse”, besteht diese in der Tat aus zwei Teilen. Der Schwerpunkt dieser Arbeit sollte in der konzeptionellen Entwicklung und Einordnung einer holographischen Methode zur Abbildung von Defektstrukturen liegen. Diese Methode ist nicht neu, es geht nicht darum, sie zu erfinden. Vielmehr geht es darum, Wissen und erprobte Ansätze verschiedener Denkweisen zu vereinen. Es soll eine Methode vorgestellt werden, die Ansätze verschiedener Fachrichtungen vereint: der Kristallographie, der Holographie in der Physik, der Bildverarbeitung im allgemeinen und auch der Signalverarbeitung. Ein Schwerpunkt soll in diesem konzeptionellen Ansatz liegen, in der Diskussion und den Zusammenhängen der einzelnen Methoden. Diese Betrachtung wird zu dem Ergebnis führen, daß viele Ähnlichkeiten nur durch verschieden gewählte Begriffe kaschiert sind.

Der hier auf die Problemstellung der Punktdefektstrukturen in idealen, dotierten Kristallen angewandte Ansatz wurde ursprünglich für eine andere Art von Proben entwickelt und angewandt, nämlich in der Proteinkristallographie. Dabei entstand ein Programmpaket mit dem Namen EDEN (für Electron DENsity), daß eine Behandlung von Daten nach dem hier verfolgten Ansatz erlaubt. Dazu sollen zunächst EDEN und das zugrunde liegende Konzept in seiner Gesamtheit dargestellt werden (Kapitel 2). Mit dieser Kenntnis der zur Verfügung stehenden Hilfsmittel folgt ein kleiner Exkurs von Gedanken und Abschätzungen über das zu erwartende Ergebnis. Es werden gleichzeitig aber auch Grenzen der Anwendbarkeit diskutiert und Fragen aufgeworfen, die im Laufe dieser Arbeit zu beantworten sein werden.

Nach dieser quantitativen "zweiten Einleitung" folgt die Diskussion der konzeptionellen Einordnung. Dazu soll auf drei Themenschwerpunkte gesondert in einzelnen Kapiteln eingegangen werden.

Kapitel 4 beschäftigt sich mit einer historischen Übersicht und einer näheren Betrachtung einiger Methoden in der Bildrekonstruktion. Besondere Berücksichtigung finden dabei die verschiedenen Algorithmen zur Phasenrekonstruktion.

Kapitel 5 wendet sich der Kristallographie zu, hierbei jedoch ausschließlich den Methoden in der Strukturanlayse, soweit sie zur Diskussion von Unterschieden, Gemeinsamkeiten und Informationsgehalt im Vergleich mit EDEN notwendig sind. Weitere Grundlagen, die im Rahmen dieser Arbeit Anwendung finden, so z.B. eine Übersicht über die Streuung von Röntgenstrahlung an Atomen, findet der interessierte Leser in Anhang A.

Kapitel 6 schließlich beschäftigt sich mit der atomar auflösenden Röntgenholographie wie sie von Gabor [1] und Szöke [2] vorgeschlagen wurde. Obwohl die Gemeinsamkeiten auf den ersten Blick gering zu sein scheinen, werden in diesem Kapitel viele Verknüpfungspunkte sowohl zu EDEN als auch zur Kristallographie deutlich.

Als Abschluß dieses konzeptionellen Teils werden in Kapitel 6 weitere Möglichkeiten der Verknüpfung in einem ersten Ausblick zusammengefaßt.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Verknüpfung mit den Methoden der Signalverarbeitung. Die Diskussion dieser ist allerdings sehr aufwendig und geht über den Anspruch dieser Arbeit hinaus. Eine kurze Einleitung findet sich daher in Anhang B, für weitere Details sei der Leser auf die Literatur verwiesen.

Der praktische Aspekt dieser Arbeit bestand in der Entwicklung einer Methode zur Untersuchung von Punktdefektstrukturen in geringer Konzentration. Die sich in Kap. 7 anschließenden Ergebnisse der Auswertung verschiedener Datensätze stellen zunächst eine Verifikation des bisher theoretisch diskutierten dar. Darüber hinaus sollten sie aber auch einem kritischen Vergleich mit anderen Methoden erlauben.

Insbesondere in Kap. 8 wird deutlich, daß dies gelungen ist. Die Untersuchung von Er:Sc_2O_3 stellt ein Problem dar, welches andere Methoden an ihre Grenzen führt. Es wird hier demonstriert, wie eine 'straight-forward' Lösung erhalten werden kann, die mit einem Minimum an gesicherten Annahmen auskommt.

Der praktische Aspekt dieser Arbeit wird abgeschlossen durch eine kritische Diskussion, die dann, basierend auf den gewonnenen Erfahrungen, eine Beantwortung der offenen Fragen aus Kapitel 2 erlaubt.

Kapitel 2

Ansatz, Konzept und der Algorithmus von EDEN

Der dieser Arbeit zugrunde liegende Ansatz zur Rekonstruktion einer Struktur aus den in einem Röntgenbeugungsexperiment gemessenen Intensitäten wurde 1993 in [3] von A. Szöke vorgeschlagen. Ziel war zunächst die Bestimmung von Strukturen der Proteinkristallographie, d.h. Elementarzellen mit einer Größe von oft mehreren hundert Ångström (1 Å=10^{-10} m), die allgemeine Anwendbarkeit des Ansatzes wurde jedoch stets betont. A. Szöke verbindet mit dem diesem Ansatz die etablierten Methoden der Strukturanalyse in der Kristallographie mit dem Prinzip der Holographie und nutzt dabei auch Konzepte der Bildrekonstruktion und der Signalverarbeitung. Die Essenz dieser Arbeiten war das von H. Szöke entwickelte Programmpaket EDEN, daß sich im Moment noch in der Entwicklungsphase befindet.

Folgend der Vorgehensweise in [3] sollen in diesem Kapitel Ansatz, Konzept und Umsetzung aus dem Blickwinkel der Kristallographie entwickelt werden. Ein Vergleich dieses Ansatzes mit dem der atomar auflösenden Röntgenholograhie, wie sie ebenfalls von A. Szöke in [2], basierend auf Ideen von Gabor [1], vorgeschlagen wurde, erscheint naheliegend, ist jedoch Inhalt von Kap. 6.

Ansatz: Grundlage jeder Strukturbestimmung sind Streuexperimente, wobei die verwendete Wellenlänge entscheidend dafür ist, auf welcher Größenskala Information erhalten werden kann. Bei der Untersuchung von Kristallstrukturen ist die tatsächliche Anordnung der Atome von entscheidendem Interesse, d.h. man benötigt eine atomare Auflösung. Da die Abstände der Atome voneinander im Bereich von 1 Å liegen, ist Elektromagnetische Strahlung im Bereich von Röntgenwellenlängen also das geeignete Mittel zur Untersuchung dieser Objekte. Darüber hinaus werden zum Teil auch Neutronen oder Elektronen gleicher Wellenlängen verwendet, diese haben jedoch andere Wechselwirkungseigenschaften und sollen hier nicht weiter diskutiert werden. Die Streuung elektromagnetischer Strahlung an Materie wird durch die Dipolnäherung hinreichend beschrieben, d.h. die Elektronen in der Hülle der Atome wird zu Dipolstrahlung angeregt was zu einer Richtungsabhängigkeit führt. Diese wird von der Thomson'schen Steuformel beschrieben (vgl. Anhang A). Dabei wird die einfallende ebenso wie die gestreute Welle durch ihren Pointingvektor $\vec{S}$ charakterisiert. Die für einen Streuvektor $\vec{S}-\vec{S_0}$ gemessene Intensität $I(\vec{S}-\vec{S_0})$ ist in einfachster Näherung proportional zum Quadrat der Streuamplitude $F_\infty(\vec{S}-\vec{S_0})$. Diese Streuamplitude ist die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung im zur Streuung beitragenden Bereich des Kristalls, wie dies in Anhang A erläutert wird. Sie ist daher komplexwertig wobei der Streubeitrag der Ladunsdichte an jedem Ort des betrachteten Kristallvolumens phasenrichtig aufsummiert werden muß. Eine Vereinfachung dieser Beschreibung ergibt sich aus der Konzentration der

Elektronendichte im Bereich der Atome (durch Einfühurung eines Atomformfaktors) sowie die periodische Anordnung (durch Einführung eines Strukturfaktors).

Bei der Beschreibung macht man sich eine andere Eigenschaft des Kristalls zu Nutze: seine Periodizität. Demnach läßt sich ein Kristall durch seine Elementarzelle als 'kleinste Einheit' beschreiben. Der Kristall entsteht durch die Anordnung dieser Elementarzellen auf einem regelmäßigen Gitter. Diese regelmäßige Anordnung spiegelt sich ebenfalls in der Streuung wieder und bewirkt, daß die gestreute Intensität nur in definierten Punkten des Raumes zu beobachten ist, den Braggreflexen. Diese bilden ebenfalls wieder ein Gitter, das als reziprokes Gitter bezeichnet wird. Der Zusammenhang zwischen dem Winkel unter dem diese Reflexe auftreten und dem Abstand der Netzebenen wird durch das Bragg-Gesetz beschrieben. Dazu kann ein Beugungsvektor $\vec{h} = (hkl)$ definiert werden, der die Komponenten des reziproken Gittervektors enthält. Die dem entsprechenden Koordinaten des direkten Gitters sind die fraktionalen Koordinaten (in Bruchteilen der Gitterperiode in dieser Richtung) $\vec{r_f} = (xyz)$ so daß gilt: $\vec{Q}\vec{r} = 2\pi\vec{h}\vec{r_f}$. Aus der Periodizität ergibt sich, daß nur in einem perfekt periodischen Kristall Intensität nur für ganzzahlige Werte von $\vec{h}$, nämlich an den Punkten des reziproken Gitters $\vec{h} = H_{hkl}$ beobachtet werden kann (näheres dazu im Anhang A). Hier wird aus später noch eingehender diskutierten Erwägungen ebenfalls die Annahme gemacht, daß $I(\vec{h})$ nur in den Punkten des reziproken Gitters gemessen wurde [1] und daß es durch geeignete Behandlung der so gewonnenen Daten möglich ist, den Betrag der Streuamplitude $F(\vec{h})$ zu ermitteln. Diese Größe entspricht im Wesentlichen dem Strukturfaktor, der als die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle definiert ist (vgl. Anhang A).

Nimmt man nun an, daß sich die Elektronendichteverteilung zusammensetzt aus einem bekannten und einem unbekannten Anteil:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{bek}(\vec{r}) + \rho_{unbek}(\vec{r}). \tag{2.1}$$

Die beiden Anteile kann man nun unabhängig voneinander betrachten und

[1] Wie auch in App. A dargestellt, bedingt die Periodizität des Kristallgitters die Ganzzahligkeit von $\vec{h}$. Diese Konzentration der Intensität in den reziproken Gitterpunkten ist eine grundsätzliche Annahme von des ursprünglichen Ansatzes von A. Szöke. Ziel dieses Ansatzes ist es damit, die Struktur von Kristallen zu rekonstruieren, die kein (oder ein zu vernachlässigendes) kontinuierliches Streubild erzeugen. Algorithmen, die darauf angelegt sind, kontinuierliche Streubilder einzelner, nicht periodischer Objekte zu rekonstruieren sind in Kap. 4 beschrieben.

definiert die Streuamplituden dieser beiden Anteile als:

$$R(\vec{h}) = \int_{EZ} \rho_{bek}(\vec{r_f}) e^{2\pi i \vec{h}\vec{r_f}} d^3 r_f \tag{2.2}$$

$$O(\vec{h}) = \int_{EZ} \rho_{unbek}(\vec{r_f}) e^{2\pi i \vec{h}\vec{r_f}} d^3 r_f \tag{2.3}$$

Die für den Beugungsvektor $\vec{h}$ gemessene Intensität ist dann proportional zu:

$$\begin{aligned} I(\vec{h}) &\propto |F(\vec{h})|^2 = |R(\vec{h}) + O(\vec{h})|^2 \\ &= |R(\vec{h})|^2 + R^*(\vec{h})O(\vec{h}) + R(\vec{h})O^*(\vec{h}) + |O(\vec{h})|^2. \end{aligned} \tag{2.4}$$

Betrachtet man diese Gleichung nicht als Ausdruck für jeden einzelnen Reflex sondern als Gesamtbild, wird die Verbindung zur Holographie deutlich. Die Gleichung wird auch als holographische Gleichung bezeichnet. Die Streuung am bekannten Teil der Struktur ist als Referenzwelle zu betrachten, die Streuung am unbekannten Teil als Objektwelle. Der erste, quadratische Term ist das Beugungsbild der bekannten Referenzstruktur, der letzte quadratische Term ein Ausdruck der Selbstinterferenz der Objektwellen. Die gemischten Terme enthalten noch eine Phaseninformation, obwohl sie reell sind, wie auch die quadratischen Terme. Aufgrund dieser erhaltenen Phaseninformation kann man das so entstandene Beugungsbild in seiner Gesamtheit auch als ein Hologramm betrachten. Die Referenzwelle als gestreuter Anteil der Referenzstruktur ist durchaus kompliziert (im Gegensatz zur XFH oder MEXH, siehe Kap. 6), der Ansatz wurde daher auch als Holographie "mit komplizierter Referenz" [4] bezeichnet. Als Hologramm bezeichnet man den Ausdruck:

$$\begin{aligned} H(\vec{h}) &= |F(\vec{h})|^2 - |R(\vec{h})|^2 \\ &= R^*(\vec{h})O(\vec{h}) + R(\vec{h})O^*(\vec{h}) + |O(\vec{h})|^2. \end{aligned} \tag{2.5}$$

Konzept: Die Lösung dieser Gleichung 2.5, d.h. hier die Fouriertransformierte der Objektwelle $O(\vec{h})$, ist die gesuchte Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle. Der erste Schritt zur Lösung dieser Gleichung ist in jedem Falle die Parametrisierung des Lösungsraums[2]. Die Elektronendichte in der Elementarzelle wird approximiert durch einen Satz von Basisfunktionen. Dabei sollte beachtet werden, welche Annahmen ohne weitere Einschränkungen über die Elektronendichte als gewünschte Lösung gemacht werden können. Die "ideale" Lösung wäre die Kenntnis der Elektronendichte (z.B. hier in el/Å^3) in jedem Punkt der Elementarzelle. Diese in beliebig vielen Punkten

[2] Zu einem anderen Ansatz der Parametrisierung vgl. auch Kap. 5

zu berechnen ist jedoch nicht praktikabel, weswegen es notwendig ist, einige Gedanken auf eine zufriedenstellende Approximation zu verwenden.

Die erste Annahme, die ohne jede Einschränkung gemacht werden kann, ist die, daß die Elektronendichte in jedem Punkt der Elementarzelle ≥ 0 sein muß. Diese Annahme ist, wie später noch erläutert wird, von entscheidender Bedeutung und identisch mit der Randbedingung der Positivität in Kap. 4. Die zweite Annahme ist, daß es nicht sinnvoll sein kann, die Elektronendichte in beliebig vielen Punkten der Elementarzelle zu berechnen. So besitzt nach dem Sampling-Theorem jeder gemessene Datensatz eine endliche Auflösung, d.h. aus der Menge der im reziproken Raum gemessenen Punkte ergibt sich eine minimale Auflösung im realen Raum. Es sei hierbei auch erwähnt, daß sich in einer Messung die Menge der Datenpunkte nicht beliebig erhöhen läßt um so zusätzliche Information über feinere Strukturen im realen Raum zu erhalten (vgl. auch Kap. 4). Aus diesen Überlegungen läßt sich der Schluß ziehen, daß die Zahl der Punkte der Lösung, d.h. die Auflösung im realen Raum $\rho(\vec{r})$ direkt bestimmt ist durch die Auflösung im reziproken Raum, d.h. durch die zur Verfügung stehenden Daten.

Eine Parametrisierung des Lösungsraums (hier immer der Elektronedichteverteilung in der Elementarzelle $\rho(\vec{r})$), die sich zur Erfüllung dieser Bedingungen als naheliegend erweist, ist die Wahl eines Satzes dreidimensional gaußförmiger Basisfunktionen, die auf einem regelmäßigen in der Elementarzelle aufgespannten Gitter, dem Lösungsgitter, angeordnet sind. Diese Gitterpunkte sind entlang der drei Kristallachsen mit einem Abstand Δr angeordnet. Der zu jedem Gitterpunkt p gehörende Ortsvektor ist $\vec{r_p}$ (p=1,...,P), hier in fraktionalen Koordinaten. Die Breite der in jedem dieser Gitterpunkte lokalisierten Gaußfunktion ist mit $\sqrt{\eta}\Delta r$ festgelegt relativ zum Gitterabstand des Lösungsgitters[3]. Die Parameter der Zerlegung sind also die Höhen der P Gaußfunktionen n_p, wobei jede zu einem Ortsvektor $\vec{r_p}$ gehört. Das ihn umgebende Parallelepiped als p-tes Volumenelement enthält n_p Elektronen. Der unbekannte Anteil der Elektronendichte ρ_{unbek} wird damit approximiert durch:

$$\begin{aligned} \rho_{unbek}(\vec{r_f}) &\approx \rho_{approx}(\vec{r_f}) \\ &= (\pi\eta\Delta r^2)^{-3/2} \sum_{p=1}^{P} n_p e^{-\frac{|r_f - r_p|^2}{\eta\Delta r^2}}. \end{aligned} \tag{2.6}$$

[3] Zur Wahl von η siehe auch [5]. Die Zerlegung einer Verteilung (bzw. eines Signals) in geeignete Basisfunkionen ist Thema des Signalverarbeitung mit Hilfe von Wavelets, hier insbes. Gabor-Wavelets. Eine kurze Übersicht dazu liefert App. B.

Einsetzen dieser Approximation in Gl. 2.3 liefert:

$$O(\vec{h}) = (\pi\eta\Delta r^2)^{3/2} \sum_{p=1}^{P} n_p \int_{EZ} e^{-\frac{|r_f - r_p|^2}{\eta\Delta r^2}} e^{2\pi i \vec{h}\vec{r_f}} d^3 r_f. \tag{2.7}$$

Man erkennt hier, daß die Integration, d.h. die Fouriertransformation für die Basisfunktion ausgeführt werden muß. Hierbei erweist sich die Wahl von Gaußfunktionen als besonderer Vorteil , da deren Fouriertransformation analytisch geschlossen ausführbar ist. Diese hat dann wieder die Form einer Gaußfunktion:

$$O(\vec{h}) = e^{-\eta(\pi\Delta r|h|)^2} \sum_{p=1}^{P} n_p e^{2\pi i \vec{h}\vec{r_f}} d^3 r_f. \tag{2.8}$$

Dabei ist $|h| = 2\sin\theta/\lambda = 1/d_{hkl}$ der bereits eingeführte Beugungsvektor. Einsetzen in Gleichung 2.5 liefert:

$$H(\vec{h}) = \sum_{p=1}^{P} n_p M_p(\vec{h}) + \sum_{p,q=1}^{P} n_p n_q Q_{pq}(\vec{h}) \tag{2.9}$$

mit

$$M_p(\vec{h}) = e^{-\eta(\pi\Delta r|h|)^2} \cdot \left[R(\vec{h}) e^{-2\pi i \vec{h}\vec{r_p}} + R^*(\vec{h}) e^{-2\pi i \vec{h}\vec{r_p}} \right] \tag{2.10}$$

und

$$Q_{pq}(\vec{h}) = e^{-2\eta(\pi\Delta r|h|)^2} e^{2\pi i \vec{h}(\vec{r_p} - \vec{r_q})}. \tag{2.11}$$

Bei dem Ausdruck für $H(\vec{h})$ handelt es sich, wie nun zu sehen ist, um ein System quadratischer Gleichungen mit P Unbekannten und ebenso vielen Gleichungen wie gemessenen Reflexen in $H(\vec{h})$.

In Systemen mit einer rechtwinkligen oder nahezu rechtwinkligen Elementarzelle wird statt des hier angedeuteten primitiven Gitters ein innenzentiertes Lösungsgitter gewählt, d.h. zusätzlich zu den hier beschriebenen Punkten wird noch je eine weitere Gaußfunktion mit halbem Abstand in jeder Kristallrichtung angebracht. Wenn im folgenden von einem Lösungsgitter die Rede ist wird daher nur die Zahl der primitiven Gitterpunkte mit dem Zusatz "bc" angegeben.

Lösungsansatz: Die Lösung eines solchen quadratischen Gleichungssystems ist mathematisch schwierig. Stattdessen wird i.a. wenn $|R| \gg |O|$ der Term Q_{pq} vernachlässigt und die linearisierte Form des Gleichungssystems gelöst. Für diese Aufgabe stehen verschiedenste Algorithmen zur Verfügung, von denen einige in Kap. 5 beschrieben werden. Erwartungsgemäß erweist sich dieser Ansatz meist dann als problematisch, wenn $|O|$ groß ist, bzw. wenn die Lösung des Gleichungssystems nicht innerhalb des Gültigkeitsbereiches der linearen Approximation liegt.

In EDEN wird ebenfalls das linearisierte Gleichungssystem

$$H(\vec{h}) = \sum_{p=1}^{P} n_p M_p(\vec{h}) \tag{2.12}$$

gelöst. Während theoretisch jedes hinreichend und eindeutig bestimmte Gleichungssystem lösbar ist (vgl. Kap. 5 zur Matrixinversion), können in hier verschiedene Schwierigkeiten auftreten. So kann die Matrix unterbestimmt sein und/oder linear abhängige Spalten enthalten oder 'ill-conditioned' sein, d.h. Teile der Lösung sind schlecht definiert. Darüber hinaus muß die Möglichkeit fehlender Datenpunkte, wie dies bei Messungen auftreten kann, Berücksichtigung finden. Da in einem Bragg-Streubild i.a. die Zahl der zur Verfügung stehenden Punkte gering sein wird, ist es anzunehmen, daß auch im Fall eines überbestimmten Gleichungssystems mehrere mögliche Lösungen existieren. Eine Rücktransformation ist unter bestimmten Umständen zwar möglich (vgl. Kap. 6), wird aber nicht zwangsläufig die "korrekte" Lösung liefern, die sich durch eine positive Elektronendichte in der gesamten Elementarzelle auszeichnet. Wie die Lösung einer Rücktransformation aussieht, wird in Kap. 6 gezeigt.

Eine grundlegende Anforderung an den Lösungsalgorithmus ist es daher, nicht nur eine Lösung zu finden, sondern die bestmögliche in Übereinstimmung mit sowohl den gemessenen Daten als auch dem Kriterium der Positivität der Elektronendichte. Darüber hinaus sollte er allerdings auch stabil gegenüber schwach definierten oder unterbestimmten Problemstellungen und fehlenden Datenpunkten sein. Die erste Anforderung - die Einhaltung von Randbedingungen sowohl im Realraum als auch im reziproken Raum - wird von Gerchberg-Saxon-Algorithmen erfüllt (vgl. Kap. 4). Diese werden jedoch schwer mit den oben beschriebenen Undefiniertheiten der Matrix fertig. Diese Anforderung erfüllen wiederum Suchalgorithmen, wie sie in der Kristallographie Anwendung finden (vgl. Kap. 5). Eine weitere Anforderung, die hier bisher noch keine Erwähnung fand, ist eine möglichst kurze Rechenzeit. Da auch hier die Matritzen i.a. sehr groß sind (einige tausend bis zehntausend Spalten bzw. Zeilen), ist es erforderlich, einen möglichst schnellen Algorithmus zu wählen.

Diese Überlegungen fanden bei der Konzeption EDENs Berücksichtigung. Das Resultat ist ein als "Gerchberg-Saxon-like" zu bezeichnender Algorithmus, der durch geschickte Wahl der Parametrisierung (s.o.) und dadurch ermöglichte Nutzung der schnellen Fouriertransformationenen (FFT) Randbedingungen sowohl im realen als auch im reziproken Raum erfüllen kann. Während in realen Raum die Bedingung der Positivität der Elektronendichte - wie auch im Gerchberg-Saxon-Algorithmus (vgl. Kap. 4) - die Stabilität gewährleistet, wird in reziproken Raum mittels eines 'conjugate-gradient' Verfahrens die bestmögliche Lösung gesucht. Dadurch wird keine Fourierrücktransformation auf die Daten selbst angewandt, anders als in der atomarauflösenden Röntgenholographie. Damit stellen auch fehlende Datenpunkte und unzureichend definierte Spalten keine Schwierigkeit dar, sie können einfach als fehlende Daten behandelt werden. Auf das Problem von Abbrucheffekten bei Fourierrücktransformationen gemessener kristallographischer Datensätze wies bereits Bragg 1930 [6] hin. Diese Prozedur wird als 'innere Schleife' bezeichnet. Was den Algorithmus EDENs jedoch von dem klassischen Gerchberg-Saxon-Algorithmus unterscheidet ist eine weitere, äußere Schleife. Ist eine zufriedenstellende Lösung gefunden, wird in dieser Schleife die neu gefundene Elektronendichte zum bekannten Anteil der Elektronendichte addiert sowie Symmetrieoperationen ausgeführt. Danach erst wird eine neue Lösung des so modifizierten Gleichungssystems gesucht. So wird sicher gestellt, daß die durch Lösung des linearen Gleichungssystems gemachte Approximation zulässig bleibt.

Als Entscheidungskriterium über die Güte der Lösung dient, wie in den meisten Optimierungsalgorithmen, eine Diskrepanz- oder Kostenfunktion, der Form:

$$f_{eden} = \frac{\sum_{\vec{h}} w(\vec{h})^2 \left[H(\vec{h}) - \sum_{p=1}^{P} n_p M_p(\vec{h})\right]^2}{\sum_{\vec{h}} w(\vec{h})^2}. \tag{2.13}$$

Dabei sind die $w(\vec{h})$ individuell wählbare Gewichte, die i.a. nach der Standardabweichung des Meßwertes σ_h als $w(\vec{h}) = 1/\sigma_h$ gewählt werden. Dieser Ausdruck ist nahezu identisch mit dem gewichteten R-Faktor,

$$R_1 = \sum_{\vec{h}} w'(\vec{h}) \left(|F_h|_{obs} - |F_h|_{calc}\right)^2 \tag{2.14}$$

der in der Kristallographie z.T. als Maß für die Güte einer Verfeinerung Anwendung findet [7]. Als Maß für die Übereinstimmung zwischen gemessenen Daten und gefundener Lösung wird hier ebenfalls der R-Faktor angegeben, berechnet nach:

$$R = \frac{\sum_{\vec{h}} ||F_h|_{obs} - |F_h|_{calc}|}{\sum_{\vec{h}} |F_h|_{obs}}. \tag{2.15}$$

Obwohl dieser Ansatz sehr einfach aussieht, stellt die Größe des zu bearbeitenden Matitzen - ebenso wie in vielen der in Kap. 5 beschriebenen Algorithmen - das Hauptproblem dar. Die Berechnung von Matritzen der hier notwendigen Größe beansprucht schnell einen erheblichen Anteil der Rechenzeit. Der in EDEN verwendete Algorithmus ist gerade deshalb sehr schnell, weil hier der Lösungsansatz dazu geeignet ist, zur Berechnung der nötigen Matritzen eine schnelle, diskrete Fouriertransformation (DFT) zu verwenden [5]. Da die Basisfunktionen auf einem regelmäßigen Gitter in der Elementarzelle angeordnet sind, wird die Objektwelle $O\vec{h}$ berechnet nach:

$$\begin{aligned} O(\vec{h}) &= e^{-\eta(\pi\Delta r|h|)^2} \sum_{p=1}^{P} n_p e^{2\pi i \vec{h}\vec{r_f}} d\vec{r_f} \\ &= e^{-\eta(\pi\Delta r|h|)^2} \sum_{p_a,p_b,p_c=1}^{P_a,P_b,P_c} n_p e^{2\pi i(hp_a/P_a+kp_b/P_b+lp_c/P_c)} \\ &= DFT^+(n_p). \end{aligned} \tag{2.16}$$

Auf die gleiche Weise können die Kostenfunktion und deren Gradient berechnet werden. Schnelle Fouriertransformationen (FFT) sind etablierte Algorithmen, die durch geeignetes Zusammenfassen von Datenpunkten (etwa symmetrisch zum Ursprung) Fouriertransformationen mit einfacheren und schnelleren Rechenoperationen ausführen können. Dazu werden einige Anforderungen an die Daten gestellt, wie z.B. eine gerade Anzahl äquidistanter Punkte.

Das Programmpaket EDEN beinhaltet eine Anzahl einzelner, aufeinander aufbauender Programme. Einzelheiten dazu finden sich in Anhang C.

Kapitel 3

Anwendung auf Punktdefektstrukturen

In seinem Artikel “Time-resolved holographic diffraction at atomic resolution” [8] diskutiert A. Szöke die Möglichkeit zeitaufgelöster Messung einer partiellen Strukturänderung. Als Beispiel dient das photoaktive “Yellow Protein” PYP. Dieses reagiert unter Einfall von Licht mit einer Strukturänderung. Dabei reagiert ein kleiner Teil des Moleküls mit einer strukturellen Änderung, während der Rest unbeeinflußt bleibt. Die Reaktionen finden statistisch verteilt in einzelnen Molekülen (jeweils ein Molekül pro Elementarzelle) des Kristalls statt. Als von besonderem Interesse wird hier die strukturelle Änderung in der zeitlichen Differenz zum aktivierenden Laserpuls angeführt.

Auch wenn solche zeitaufgelösten Messungen schwierig zu realisieren sind, ist es interessant, näher zu betrachten, wie das Beugungsbild eines solchen gemischten Kristalls aussieht.

Der gemischte Kristall bestehe aus zwei verschiedenen Arten von Molekülen, einem nicht reagierten Ausgangszustand und einer reagierten Form des gleichen Moleküls. Jedes einzelne Molekül sei in einer Elementarzelle des Kristalls gleich lokalisiert, wobei sich diese Elementarzelle am Ort $\vec{r_1}+\vec{n}$ befinde, wobei $\vec{r_1}$ der Ort der ‘ersten’ Elementarzelle sei und $\vec{n} = n_1\vec{a}+n_2\vec{b}+n_3\vec{c}$ das Gitter im realen Raum bildet. Die beiden Molekülarten seien in ihrer räumlichen Anordnung im Kristall statistisch verteilt, es gibt keine Korrelation. Dabei hat die nicht reagierte (ungestörte) Form am Ort $\vec{r_1}$ die Ladungsverteilung $\rho_0(\vec{r_1})$, die reagierte (gestörte) Form die Ladungsverteilung $\rho_1(\vec{r_1})$. Die Verteilung der reagierten und nicht reagierten Moleküle (Elementarzellen) kann mit einem Wahrscheinlichkeitsparameter $\xi(\vec{n})$ beschrieben werden. Diese nimmt die Werte 1 und 0 an. (Der Einfluß der Symmetriegruppen, wie er in [8] zusätzlich diskutiert wird, soll hier vernachlässigt werden.) Die Ladungsdichte an jedem Punkt des Kristalls kann also dargestellt werden als:

$$\rho(\vec{r}) = \xi(\vec{n})\rho_1(\vec{r_1}) + [1 - \xi(\vec{n})]\rho_0(\vec{r_1}). \tag{3.1}$$

Dieser Ausdruck spiegelt vor allem wieder, daß es sich um eine perfekt periodische Anordnung handelt, in der zwei Individuen (Elementarzellen gleicher Größe) statistisch verteilt sind. Anzunehmen ist weiterhin, daß es in der Verteilung $\xi(\vec{n})$ eine mittlere Reaktionswahrscheinlichkeit p gibt. Man definiert eine weitere Wahrscheinlichkeitsvariable unter der Berücksichtigung, daß p ein kostanter Wert ist:

$$\eta(\vec{n}) = \xi(\vec{n}) - p. \tag{3.2}$$

Gleichung 3.1 läßt sich dann schreiben als:

$$\rho(\vec{r}) = [\eta(\vec{n}) - p]\rho_1(\vec{r_1}) + [1 - p - \eta(\vec{n})]\rho_0(\vec{r_1}) \tag{3.3}$$

Die mittlere Ladungsdichte des Kristalls ist dann

$$\langle\rho(\vec{r})\rangle = p\rho_1(\vec{r_1}) + [1-p]\rho_0(\vec{r_1}) \tag{3.4}$$

und die Differenzladungsdichte in der ersten Elementarzelle

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_1(\vec{r_1}) - \rho_0(\vec{r_1}). \tag{3.5}$$

Mit diesen Definitionen ergibt sich die Ladungsdichte zu

$$\rho(\vec{r}) = \langle\rho(\vec{r})\rangle + \eta(\vec{n})\Delta\rho(\vec{r}). \tag{3.6}$$

Dies erscheint intuitiv richtig, der gestörte Kristall läßt sich als eine Summe zweier Anteile darstellen, wobei die tatsächliche Verteilung der einzelnen Moleküle nur noch im Wahrscheinlichkeitsparameter $\eta(\vec{n})$ festgelegt ist. Dieser bestimmt, wie die Abweichung vom mittleren Kristall am Ort $\vec{n}$ ist. Es ist dabei zu bemerken, daß $\eta(\vec{n})$ den Wert $-p$ im Falle eines nicht reagierten Moleküls und den Wert $1-p$ im Falle eines reagierten Moleküls annimmt.

Es stellt sich nun die Frage, wie man dies zur Beschreibung der gemessenen Intensitäten in einem Beugungsexperiment nutzen kann. Die gemessene Intensität ist proportional zu $|F(\vec{h})|^2$, wobei $F(\vec{h})$ die Fouriertransformierte der Ladungsverteilung im gesamten Kristall ist (vgl. auch Kap. 5), wobei n alle Elementarzellen umfaßt.

$$F(\vec{h}) = \sum_n \int_{EZ} \rho(\vec{r}) e^{2\pi i\vec{h}\vec{r_f}} d\vec{r}. \tag{3.7}$$

Da der hier beschriebene Kristall nicht unendlich ausgedehnt und periodisch ist, müsste die kontinuierliche Fouriertransformation über den gesamten Kristall ausgeführt werden. Dies kann man jedoch zum Teil vereinfachen, indem man die Beschreibung als Anordnung zwei verschiedener 'Elementarzellen' auf dem Translationsgitter des Kristalls betrachtet und die Integration wieder durch eine Summe über alle Beiträge ersetzt:

$$|F(\vec{h})|^2 = \sum_n \sum_{n'} \int_{EZ,r} \int_{EZ,r'} \rho(\vec{r})\rho(\vec{r'}) e^{2\pi i\vec{h}(\vec{r}-\vec{r'})} d\vec{r} d\vec{r'} \tag{3.8}$$

Einsetzen von Gl. 3.6 in Gl. 3.8 liefert für das Produkt

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r})\rho(\vec{r'}) &= \langle\rho(\vec{r})\rangle\langle\rho(\vec{r'})\rangle \\ &+ \eta(\vec{n})\langle\rho(\vec{r'})\rangle\Delta\rho(\vec{r_1}) \\ &+ \eta(\vec{n'})\langle\rho(\vec{r})\rangle\Delta\rho(\vec{r'_1}) \\ &+ \eta(\vec{n})\eta(\vec{n'})\Delta\rho(\vec{r_1})\Delta\rho(\vec{r'_1}) \end{aligned} \tag{3.9}$$

Der erste Term ist die Streuintensität des mittleren Kristalls. Dieser soll mit $|F_{ave}|^2$ bezeichnet werden. Dieser enthält keine Information mehr über die genaue Verteilung der Moleküle und ist daher aufgrund der Periodizität auf ganzzahlige Werte von $\vec{h}$ beschränkt, wird also nur in den Braggreflexen zu beobachten sein. Der zweite und dritte Term verschwinden durch die Ausführung der Summation über den gesamten Kristall, da $\langle \eta(\vec{n}) \rangle = 0$, wie durch Einsetzen von Gl. 3.2 leicht zu zeigen ist. Ebenso zeigt sich, daß

$$\langle \eta(\vec{n})\eta(\vec{n'}) \rangle = p(1-p)\delta(\vec{n}, \vec{n'}) \tag{3.10}$$

ist. Damit wird der letzte Term zu

$$|F_{cont}(\vec{h})|^2 = p(1-p)N \int_{EZ,r} \int_{EZ,r'} \Delta\rho(\vec{r_1})\Delta\rho(\vec{r_1'})e^{2\pi i \vec{h}(\vec{r}-\vec{r'})} d\vec{r} d\vec{r'}. \tag{3.11}$$

Dabei wurden die Koordinaten im Realraum auf $\delta(\vec{n}, \vec{n'})$ beschränkt. Dieses Streubild ist kontinuierlich und als Streuintensität des gesamten Differenzkristalls zu betrachten und ist ebenfalls zwischen den Braggreflexen zu finden [7].

Nach [8] und [7] läßt sich das Beugungsbild also in einen Anteil in den Braggreflexen und einen diffusen Anteil aufteilen. Das Streubild in den Braggreflexen wird dabei vom mittleren Kristall erzeugt, das diffuse Streubild vom Differenzkristall.

Ein dotierter Kristall stellt eine Anwendung dieses Prinzips dar - dies ist quasi der statische Fall einer solchen gemischten Struktur. Im Hinblick auf mögliche spätere Anwendungen auf zeitaufgelöste Messungen dynamischer Strukturänderungen soll hier zunächst dieser statische Fall untersucht werden. Dabei wird angenommen, daß es sich um ein Ensemble von statistisch verteilten, in ihrer Struktur unterschiedlichen, jedoch in ihrer Größe gleichen Elementarzellen handelt. Mit anderen Worten: Die Störung durch die Dotierung, die die Strukturänderung verursacht, ist lokal und ihre Ausdehnung erstreckt sich nicht über mehr als eine Gitterperiode.

Es soll hier diskutiert werden, wie das Streubild eines idealen dotierten Kristalls aussieht, wie diese Strukturänderung mit EDEN gefunden werden kann und welche Grenzen diesem Ansatz durch äußere Parameter oder durch weitere, noch näher zu bestimmende Faktoren gesetzt sind.

In kristallographischen Messungen beschränkt man sich i.allg. auf die Intensitäten in den Braggreflexen, die sich, wie oben gezeigt, als das Streubild des mittleren Kristalls darstellen. Der Beitrag des Differenzkristalls, die diffuse Streuung wird als Untergrund betrachtet. Dennoch enthält dieser Information über die absolute Struktur des Kristalls. Zunächst kann also abgeschätzt werden, wie in diesem Fall das Signal-zu-Untergrund Verhältnis aussieht.

Definiert man die Fouriertransformierten der oben erläuterten Elektronendichteverteilungen als die entsprechenden Streuamplituden, analog zu

$$\begin{aligned} F_0(\vec{h}) &= \sqrt{N}\int_{EZ}\rho_0(\vec{r_f})e^{2\pi i\vec{h}\vec{r_f}}d\vec{r} \\ &= \mathcal{F}\rho_0 \end{aligned} \tag{3.12}$$

als $F_0(\vec{h}) = \mathcal{F}\rho_1$, $F_{ave}(\vec{h}) = \mathcal{F}\rho_{ave}$ und $F_{diff}(\vec{h}) = \mathcal{F}\rho_{diff}$, ergeben sich die Zusammenhänge zwischen den beobachteten Intensitäten und der Reaktionswahrscheinlichkeit p. Aus der Umformung von 3.4 ergibt sich mit

$$\langle\rho(\vec{r})\rangle - \rho_0(\vec{r}) = p[\rho_1(\vec{r}) - \rho_0(\vec{r})] \;=\; p\Delta\rho(\vec{r}), \tag{3.13}$$

$$F_{ave}(\vec{h}) - F_0(\vec{h}) = pF_{diff}(\vec{h}). \tag{3.14}$$

Aus der Differenz des in den Braggreflexen gemessenen Streubildes des mittleren Kristalls und des ungestörten (nicht reagierten) Kristalls ergibt sich also wiederum der Streubeitrag des Differenzkristalls, gewichtet mit der Reaktionswahrscheinlichkeit. Der Beitrag dieses Differenzstreubildes zu den gemessenen Intensitäten wird noch deutlicher, wenn man die gestreuten Intensitäten des mittleren Kristalls und des diffusen Beitrags vergleicht. Dies geschieht analog:

$$|F_{ave}|^2 = [p|F_0| + (1-p)|F_1|]^2 \tag{3.15}$$

$$|F_{cont}|^2 = p(1-p)|F_{diff}|^2 \tag{3.16}$$

Hier zeigt sich, daß für kleine Werte von p, wie sie im Falle von Dotierungen auftreten, der Beitrag zur diffusen Streuung schnell verschwindend gering ist, zumal auch die Differenz der Elektronendichten ρ_{diff} meist nicht groß gegenüber der Gesamtelektronendichte der Elementarzelle ist. Im 'Idealfall' einer 50 % Dotierung ist der Beitrag zum kontinuierlichen Streubild nur 1/4 der Differenz der Elektronendichten. Diese Differenz selbst ist ebenfalls meist klein, verglichen mit der Gesamtzahl der Elektronen in der Elementarzelle. Diese berechnet man einmal für das später als Beispielsystem untersuchte Scandiumoxid. Die Ladungsdifferenz beträgt für ein Erbium Atom in einer Sc_2O_3 Elementarzelle nur 47 Elektronen verglichen mit einer Gesamtelektronenzahl der ungestörten Struktur von 1056 Elektronen (ca. 4,5 %).

Diffuse Streuung ist häufig schwierig zu messen. Das wird auch an der hier gemachten Abschätzung für aus zwei verschiedenen Komponenten bestehenden Kristallen deutlich, selbst wenn sich hier im Falle eines solchen Kristalls vertvolle Information über die Struktur findet. Eine Voraussetzung für die Verwendung dieser Information ist, daß es möglich ist, den Beitrag der durch den Differenzkristall verursachten diffusen Streuung, von anderen

Quellen diffuser Streuung (versch. Medien im Strahlengang, teilw. inelastische Anteile, Gitterfehler, Detektoreigenschaften usw.) zu trennen. Dies ist in Ermangelung geeigneter Beschreibungsfunktionen kaum möglich, da die Intensität im Falle eines Kristalls hier um mehrere Größenordnungen kleiner ist als in den Braggreflexen und somit ein schlechtes Signal-zu-Untergrund Verhältnis zu erwarten ist. Setzt man in Gl. 3.16 eine Dotierkonzentration von 0,4 % ein, ergibt sich ein Verhältnis der Intensitäten zwischen diffuser und Braggstreuung von ca. $8{\cdot}10^{-6}$. Welche Information dennoch aus dem Beitrag der diffusen Streuung gewonnen werden kann, soll hier kurz angeführt werden.

Die Möglichkeit, die zusätzliche Information aus der diffusen Streuung zu gewinnen, wird von Szöke in [8] diskutiert. Ein wichtiger Schritt ist hierbei die punktweise Messung eines eigentlich kontinuierlichen Streubildes. Zur Auswertung dieses Streubildes müssen diese zusätzlich zum reziproken Gitter gemessenen Punkte gemäß dem bekannten Kristallgitter (bzw. des der Messung zugrunde liegenden reziproken Gitters) indiziert werden. Dazu wird eine große Elementarzelle definiert, die um einen definierten, ganzzahligen Faktor k größer ist als die ursprüngliche Elementarzelle. Die zu dieser Elementarzelle gehörenden (ganzzahligen) Gitterpunkte im reziproken Raum entsprechen dann der hier vorgenommenen Vermessung des Streubildes in fraktionalen Koordinaten 1/k bezüglich der ursprünglichen Elementarzelle. Dieses Streubild kann mit EDEN ausgewertet werden, wobei (für k=2) 7/8 der Elementarzelle leer sind und bleiben. Es soll hier nur am Rande erwähnt werden, daß dieses Vorgehen identisch ist mit dem des 'Oversampling' in zwei Dimensionen, wobei die leeren Teile der Elementarzelle als 'support' dienen. Diese Technik ist ausführlich in Kap. 4 erläutert. Die Rekonstruktion einer Differenzstruktur alleine aus den diffusen Streubeiträgen wurde an einem simulierten Datensatz des photoaktiven "Yellow"-Proteins demonstriert. Als Referenz diente hier die Differenz-Fouriersynthese (siehe Kap. 5) der mit Rauschen versehenen Strukturen.

In den hier dargestellten Ansätzen wird weiterhin eine Periodizität der vergrößerten Elementarzelle angenommen. Dies ist sinnvoll, da nur ein Interesse an der Position der Differenzelektronendichte bzgl. der Elementarzelle besteht. Nur so kann die diskrete Fouriertransformation anstelle der kontinuierlichen verwendet werden. Der Übergang zu einem nicht periodischen ('einzelnen') Objekt geschieht durch Vergrößerung der Elementarzelle und damit verbundener Verkleinerung der Punktabstände im reziproken Raum, bis die 'Elementarzelle' den gesamten Kristall umfaßt.

Der gleiche Fall tritt ein, wenn statt einer künstlichen Vergrößerung der Elementarzelle der Kristall verkleinert wird. In diesen Fällen gewinnt auch die Formfunktion, die die äußere Form des Kristalls beschreibt, zunehmend an Bedeutung

Wie diese Verteilung aussieht, kann anhand eines kleinen Kristalls simuliert werden. Ein Beispiel ist in Abb. 3.1 dargestellt. Im Streubild des Differenzkristalls spiegelt sich die reale Anordnung der Störungen (Differenzelektronendichte) im Kristall wider. Die relevanten Abstände im realen Raum sind größer als die Dimensionen der ursprünglichen Elementarzelle und kleiner als die Ausmaße des Kristalls. Die für die Auflösung dieser Struktur relevante Information findet sich also bei kleinsten Beugungsvektoren. Simuliert wird das Streubild eines Differenzkristalls, bestehend aus 50×50×50 Elementarzellen, wobei in 100 der (kubisch primitiven) Elementarzellen eine Störung in Form eines 'schweren' Atoms eingebracht wird. Entsprechend dem Nyquist-Kriterium müssen zur vollständigen Bestimmung der realen Anordnung der Störungen im Kristall parallel zu jeder Achse 50 Punkte zwischen dem Ursprung des reziproken Gitters und dem ersten Braggreflex (100) gemessen werden. Da alle Störungen eine definierte Lage bezüglich der Grenzen der ursprünglichen Elementarzelle haben, interferieren sie in den Braggreflexen immer konstruktiv und tragen darin zum mittleren Kristall bei. Damit vergrößert man die "Elementarzelle" des Differenzkristalls auf die Größe des gesamten Kristalls. Ist hinreichend Information vorhanden, könnte deren Struktur prinzipiell mit einem Algorithmus wie der EDENs gelöst werden. Bedingung ist dabei allerdings wieder die Festlegung eines Ursprungs, d.h. die Wahl einer Referenzwelle. Der mittlere Kristall, wie er oben eingeführt wurde, kann für diese Aufgabe nicht genutzt werden, da, wie Cowley [7] hervorhebt, beide Streubeiträge inkohärent überlagern. In Abb. 3.1 links wird deutlich, wie klein das Signal der diffusen Streuung im Vergleich zur Intensität in den Braggreflexen ist. Die 'Braggreflexe' des Differenzkristalls (es handelt sich nicht um Braggreflexe im eigentlichen Sinne, da der Kristall keine Periodizität besitzt) haben in dieser Darstellung die Stärke F_0=100. Darüber hinaus ist in Abb. 3.1 nur ca. 1/5 der zur Rekonstruktion notwendigen Datenpunkte dargestellt.

Die geringe Signalgröße, die unbekannte Kristallform und -größe sowie die enorme Menge an erforderlicher Information selbst für kleinste Kristalle macht eine Auswertung der Diffusen Streuung in realen Objekten meist unmöglich. Im folgenden Abschnitt soll jedoch gezeigt werden, daß die Beschränkung auf Braggreflexe ebenso wertvolle Informationen über die Differenzstruktur liefern kann.

In den Braggreflexen wirkt sich die Änderung der Elektronendichte in einigen Elementarzellen ebenfalls aus, da für die Streuung in den Braggreflexen der mittlere Kristall verantwortlich ist. Dabei ist die Auswertung eines Beugungsbildes, das in den Braggreflexen gemessen wurde, wesentlich einfacher als die Auswertung eines kontinuierlichen Streubildes. Betrachtet man

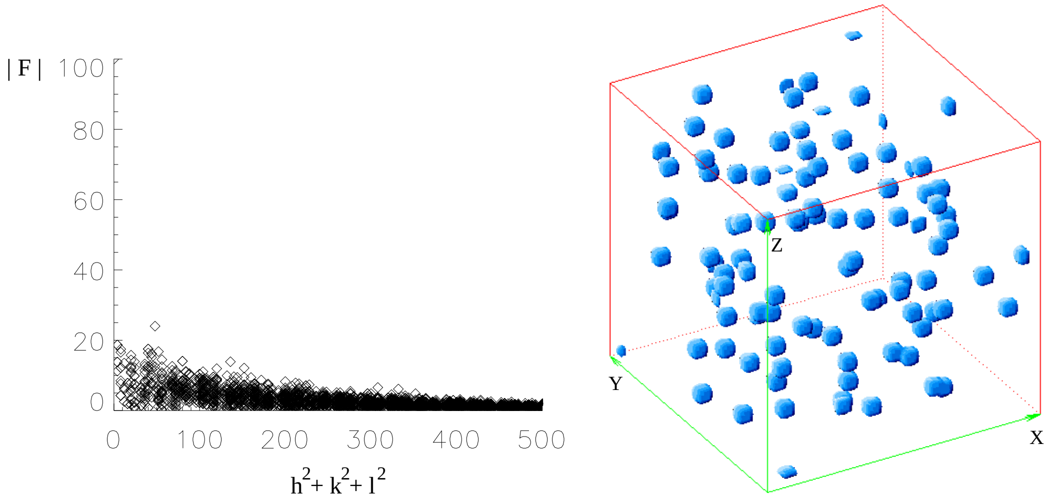


Abbildung 3.1: Links: Das diffuse Streubild einer statistischen Verteilung von Streukörpern. Der Abstand der Meßpunkte entspricht dem Nyquist-sampling. Zum Erreichen der erforderlichen Auflösung ist es allerdings notwendig, bis zu einem $(h^2 + k^2 + l^2)$=2500 Datenpunkte aufzunehmen. Rechts: Der dieses Streubild verursachende ‘Differenzkristall’. Er besteht aus 50×50×50 Elementarzellen und enthält 100 Atome der Streustärke 1.

die gemachten Aussagen über den mittleren Kristall, ist dieses Modell auch intuitiv einsichtig. Der einfallende Strahl ist kohärent über eine große Anzahl von Elementarzellen, d.h. auch die gestreute Intensität, die kohärente Summe aller Streubeiträge. Einerseits folgt man also der Darstellung eines aus zwei Molekülen, bzw. Typen von Elementarzellen bestehenden Kristalls, andererseits setzt man durch Beschränkung der Messung auf die Braggreflexe eine Periodizität voraus. Diese Periodizität ist prinzipiell auch erhalten, durch die als identisch groß und regelmäßig angeordneten Elementarzellen. Die Summe in Gl. 3.7 über alle beitragenden Elementarzellen kann also gleichermaßen zerlegt werden in zwei Summen, ohne daß sich dabei der Phasenfaktor, der die Position der Elementarzellen relativ zueinander beschreibt, sich ändern würde. Betrachtet man also den Streubeitrag einer Elementarzelle als Faktor (ähnlich dem Atomformfaktor) und summiert diese auf, unterscheidet sich das so erhaltene Streubild nicht von dem eines perfekt periodischen Kristalls, dessen Elementarzelle die mittlere Elektronendichte in dem gemischten Kristall enthält, wie sie auch in Gleichung 3.4 beschrieben ist. Durch Beschränkung auf die Braggreflexe enthält der Phasenterm nur noch Information über die räumliche Anordnung dieser beiden Elektronendichteverteilungen relativ zu den Grenzen der Elementarzelle. Größere Strukturen, wie die reale Anordnung der beiden Individuen im Kristall gehen hier nicht ein.

Dies gilt auch für eine Dotierung in einem idealen Kristall. Dabei sollen die oben gemachten Annahmen auch hier gelten: Die gestörte Elementarzelle hat die gleiche Größe wie die ungestörte (d.h. die Störungen reichen nicht über die Elementarzelle hinaus), die Störungen sind statistisch verteilt, es gibt keine Korrelation zwischen den Störungen, d.h. auch keine Clusterbildung. Man kann dann ρ_0 als den ungestörten Kristall und ρ_1 als die durch die Dotierung veränderte Elementarzelle bezeichnen. p ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens, im einfachsten Fall die Dotierkonzentration. Man schreibt die Elektronendichte des Kristalls dann wie in Gleichung 3.4 dargestellt, und betrachtet diese als die Elementarzelle $\rho'(\vec{r})$ eines perfekt periodischen Kristalls, die das gleiche Streubild lieferte wie es von dem gemischten Kristall erzeugt wurde. Diese kann man auch darstellen als

$$\rho'(\vec{r}) = \langle\rho(\vec{r})\rangle = \rho_{bek}(\vec{r}) + \rho_{unbek}(\vec{r}), \tag{3.17}$$

wie dies in Gl. 2.1 die grundlegende Annahme im Konzept EDENs darstellt. Die Streuung der ungestörten Kristallstruktur ist dann als Referenzwelle, die Streuung der gestörten Umgebungen als Objektwelle zu bezeichnen, wie dies in Kap. 2 eingeführt wurde. Die in den Braggreflexen beobachtete Intensität ist dann durch die holographische Gleichung 2.4 beschrieben. Diese enthält, wie in Kap. 2 beschrieben, in den gemischten Termen Information über die Phasenverhältnisse von Referenz und Objekt, die es ermöglicht, den unbekannten Anteil der Struktur mit dem in EDEN gewählten Ansatz zu lösen. In den Phasentermen spiegelt sich die Position der Objektstruktur relativ zur Referenz wider - dies jedoch in nur bis auf Vielfache des Netzebenenabstandes. Sie ist damit gewissermaßen die Projektion der Störung in die bekannte Elementarzelle.

Im Beugungsbild drückt sich diese kohärente Überlagerung von Referenz- und Objektwelle als ein Modulation der Intensitäten aus (im Gegensatz zu einer Addition im Falle inkohärenter Überlagerung).

Darüber hinaus ist zu bemerken, daß hier im Gegensatz zu den in [8] verwendeten Definitionen hier nicht der Differenzkristall das Lösungsziel stellt, sondern der mittlere Kristall. Aus diesem kann durch Kenntnis der Referenzstruktur ebenfalls die Störung bestimmt werden.

Im weiteren noch einige **Abschätzungen**. Als Modelsystem zum Verständnis einer 'Momentaufnahme' eines dynamischen strukturellen Prozesses soll hier der Einfluß einer Dotierung in einem anorganischen Kristall kleiner Gitterkonstante (< 20 Å) dienen. Dotierungen sind Fremdatome, die in das Kristallgitter eingebaut werden und sich dort (idealerweise) wie Punktdefekte, d.h. als null-dimensionale Störung, verhalten. Sie können in Leerstellen des Gitters, substitutionell (d.h. an Stelle anderer Atome) oder auf beliebigen Zwischengitterplätzen (d.h. zusätzlich zu den eigentlichen Gitteratomen) eingebaut werden [9]. Je nach Art des Einbaus, der Besetzung des Wirtsgitters, den Radienverhältnissen usw. beeinflussen Dotierungen die Struktur ihrer Umgebung mehr oder minder stark. Sie sind daher besonders geeignet, die oben gemachten Anforderungen zu erfüllen. Sie sind i.allg. für nicht zu hohe Konzentrationen statistisch verteilt. Ob und bis zu welcher Konzentration Dotierungen in einen Kristall eingebaut werden können, hängt neben der Struktur des Gitters auch von ihren physikalischen Eigenschaften ab. So wird von Elementen der gleichen Gruppe angenommen, daß diese im Kristall austauschbar sind. Dennoch bewirkt eine solche Dotierung aufgrund abweichender Elektronenzahl und meist auch unterschiedlichem Radius eine Änderung der Elektronendichte von der des ungestörten Kristalls.

Man muß zwei Abweichungen unterscheiden:
1.) die Änderung der Elektronenzahl durch ein beispielsweise substitutionell eingebautes Atom und
2.) die Verschiebung anderer Atome, verursacht durch den abweichenden Atomradius/Ionenradius.
Es stellt sich daher auch die Frage, ob sichergestellt ist, daß die Störung tatsächlich im Wesentlichen auf eine Elementarzelle beschränkt bleibt.

Die Elektronendifferenz hängt selbstverständlich von der Art des Atoms ab. Im Falle eines Einbaus von schweren Atomen wie z.B. Lanthaniden oder Actiniden in leichtere Materialien kann diese Differenz 10-40 oder mehr Elektronen betragen. Dies trifft auch für das hier untersuchte System von Er:Sc_2O_3 zu. Erbium, das ebenso wie Scandium dreifach positiv ionisch in einem Kristall eigebaut wird, enthält 47 Elektronen mehr. Wie stark dabei die Streuamplitude beeinflußt wird, hängt dann entscheidend von der Konzentration p ab. Diese beträgt in vergleichbaren Kristallen üblicherweise einige Prozent der Atome, kann aber ebenso kleiner als 1 % oder auch größer als 10 % sein. In letzterem Fall dürfte aber zu erwarten sein, daß die Kristallqualität stark abnimmt und die statistische Verteilung nicht mehr erfüllt ist, insbesondere, wenn die Eigenschaften der Dotierung deutlich von den im Wirtskristall vorkommenden abweichen. Geht man von 1 % Er-Dotierung aus, ergibt sich für den Einbau in Sc_2O_3 ein Elektronenverhältnis von

$$\langle F_0 \rangle = \frac{0,99}{n_{at./EZ}} \cdot F_0(\mathrm{Sc_2O_3}) + 0,01 \cdot 47,$$

d.h. bei einem $F_0(\mathrm{Sc_2O_3})$ von 1056 Elektronen und 32 Sc-Atomen in der Elementarzelle ergibt sich eine Abweichung in der Streuamplitude von

$$MOD = \frac{0,01 \cdot 32 \cdot 47}{F_0(\mathrm{Sc_2O_3})} = 0,014.$$

Diese (maximale) Abweichung von 1,4 % erscheint relativ klein, um sie auflösen zu können, muß die Genauigkeit der Lösung in EDEN also im Bereich <1 Elektron/Punkt liegen. Ob dies erreicht werden kann, wird im Zuge dieser Arbeit überprüft.

Damit verbunden ist auch die Frage, ob eine solche Änderung in den beobachteten Streuamplituden überhaupt meßbar ist. Die Variation wird nach dieser Abschätzung maximal 1,4 % betragen, also im Bereich eines Prozentes liegen. In einem Braggreflex werden üblicherweise ca. 10^6 Ereignisse gemessen. Der Untergrund beträgt ca. 1-10 Ereignisse im gegebenen Meßzeitraum. Der Meßfehler, der zunächst mit $\sqrt{N}$, wobei N die Zahl der Ereignisse ist, angenommen wird, liegt also um eine Größenordnung unter der zu beobachtenden Variation. Ebensowenig wird hier der Untergrund einen Einfluß haben. Eine solche Abweichung sollte also gut zu beobachten sein, sofern der Datensatz mit guter Statistik und Genauigkeit aufgenommen wird.

Die zweite Frage beschäftigt sich mit der Auflösbarkeit einer Verschiebung. Die Grenze der Auflösung in EDEN ist klar definiert durch die Wahl der angestrebten Auflösung und den sich daraus ergebenden Abstand der Gitterpunkte Δr. Der Abstand zweier Gaußfunktionen ist dann $\sqrt{3}/2\Delta r$ und die Breite der Gaußfunktionen $\sqrt{\eta}\Delta r$ bestimmt die Auflösungsgrenze. Ebenso hängt diese direkt mit der Grenze der vorgenommenen Messung zusammen, d.h. mit den größten gemessenen Beugungsvektoren. Dabei ist $\sin\theta/\lambda = 1/2d_{min}$ eine Umformulierung des Bragg-Gesetzes, wobei der minimale Netzebenenabstand d_{min} auch als minimaler Abstand im Realraum verstanden werden kann. Die Auflösungsgrenze im Realraum hängt also direkt mit der Menge der gemessenen Reflexe im $\vec{h}$-Raum (in radialer Richtung, d.h. in Richtung größerer Beträge des Beugungsvektors) zusammen. $(\sin\theta/\lambda)_{max}$, also die größten Beugungsvektoren bestimmen die mögliche Auflösung, die sich aus den Daten ergibt.

Prinzipiell spricht im Konzept EDENs nichts dagegen, die angestrebte Auflösung (über die Grenze der in der Messung erreichten Auflösung hinaus) weiter zu verringern, d.h. damit ein unterbestimmtes Gleichungssystem zu lösen. In welchem Maße dieses Unterschreiten der Auflösungsgrenze möglich ist und welche Auswirkungen sich daraus ergeben, muß im Zuge dieser Arbeit untersucht werden. Realistischerweise kann ein Datensatz an einer Synchrotronstrahlungsquelle wie am D3 am HASYLAB bis zu einer Auflösung von $(0{,}4\ \text{Å})^{-1}$ $\sin\theta/\lambda$ gemessen werden. Der minimale Abstand im Realraum ist dann ca. 0,2 Å groß. Das entspricht bei einer kubischen Gitterkonstante von 10 Å einem Reflex von (50 0 0). In der hier diskutierten und angestrebten Auflösung wird ein Atom in der Lösung von mehreren Gaußfunktionen approximiert und somit kein 'punktförmiges' Atom, sondern eine Verteilung definierter Breite zu beobachten ist.

Bei typischen Atomradien von 0,5-1,5 Å, d.h. Bindungslängen im Bereich von 1-3 Å liegt diese Auflösungsgrenze im Bereich möglicher Verschiebungen. Setzt man für eine mögliche Verschiebung z.B. die (Ionen-)Radiusdifferenzen von Scandium und Erbium (0,68 Å und 0,75 Å) an, liegt diese jedoch wahrscheinlich unterhalb der Auflösungsgrenze.

Damit direkt verknüpft ist auch der Debye-Waller-Faktor, der in EDEN nicht direkt als Parameter enhalten ist. Es stellt sich jedoch die Frage, wie die räumliche Ausdehnung eines Atoms sich in EDEN bemerkbar macht. Übliche Debye-Waller-Faktoren liegen im Bereich von B=4-8 Å^2 (entspricht einer mittleren quadratischen Auslenkung von 0,05-0,1 Å, vgl. auch App. A). Diese liegt ebenso wie eine mögliche Verschiebung im Bereich möglicher Auflösung, d.h die thermische Bewegung zeigt sich als eine verbreiterte Elektronendichteverteilung. Diese Größen sind jedoch klein gegenüber den "Ausmaßen" des Atoms selbst, wie sie sich z.B. in den Atom- oder Ionenradien widerspiegeln. Ob sich aus der Breite dieser ausgedehnten Elektronendichte Aussagen über den Debye-Waller-Faktor ableiten lassen, wird im Folgenden diskutiert.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß für das hier angestrebte Vorhaben, den Einfluß von Dotierungen auf das Wirtsgitter aufzulösen, eine bestmögliche Auflösung und Genauigkeit in der Messung nötig ist. Eine typische Problemstellung wie das hier gewählte Er in Sc_2O_3 stellt nach dieser Abschätzung bereits einen Grenzfall hinsichtlich der Auflösbarkeit dar. Alle bisherigen Überlegungen wiesen auf die Bedeutung einer großen Zahl gemessener Reflexe mit hoher Genauigkeit hin. Dabei ist es insbesondere nötig, auch Reflexe hoher Ordnung zu vermessen.

Ob dies ein realistisches Vorhaben ist, muß nun ebenfalls abgeschätzt werden. Zunächst läßt sich die Zahl der meßbaren Reflexe ungefähr bestimmen. Um eine möglichst große Anzahl Reflexe vermessen zu können, wird man die Energie hoch wählen, z.B. auf 31 KeV (D3). Dies hat den zusätzlichen Vorteil, daß die Absorption der Strahlung im Kristall bei größerer Energie zunehmend geringer wird. Absorptionskorrekturen, bei denen für eine genau bekannte Orientierung und Form des Kristalls aus einer durchschnittlichen Weglänge des Strahls ein Korrekturfaktor für den jeweiligen Reflex berechnet wird, sind meist sehr aufwendig und nur für einfache Kristallformen möglich. Bei einer Energie von 31 KeV kann auf diese Korrekturen verzichtet werden. Dieser Energie entspricht mit λ=0,4 Åund θ_{max}=90° eine Ewaldkugel des Durchmessers $2/\lambda$= 5 Å^{-1}. Bei einer primitiv kubischen Elementarzelle von 10 Å Gitterkonstante, d.h. einem Volumen der reziproken Elementarzelle von 0,001 Å^{-1}, entspricht das mehr als 65 000 Reflexen. Die Meßzeit pro Reflex ist schwer abzuschätzen, sie hängt stark von der Streustärke und dem Volumen des Kristalls ab, liegt aber meistens zwischen einer und zehn Sekunden, zuzüglich der Zeit für Motorbewegungen. Selbst wenn man berücksichtigt, daß nicht alle Reflexe technisch meßbar sind, ist eine solche Meßzeitanforderung illusorisch. Eine deutliche Hilfe ergibt sich aus der Symmetrie des Kristalls, die sich auch um reziproken Raum wiederfindet. Sie reduziert die Zahl der zwingend zu messenden Reflexe. Es kann davon ausgegangen werden, daß die Dotierungen diese Symmetrie nicht im gesamten Kristall brechen, da symmetrisch äquivalente Plätze auch erwartungsgemäß mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt werden. Anisotropien, die etwa in der Herstellung auftreten können, so nicht berücksichtigt werden.

Verbleibt die Frage, wie die Lösung aussehen wird und wie daraus Schlüsse über die Defektstruktur zu ziehen sind. Zurückkehrend zum gewählten Ansatz stellt der bekannte Anteil der Struktur die Referenz, die Störung die Objektwelle, wie in Kap. 2 beschrieben wurde. Die Lösung, die von EDEN geliefert wird, ist die des mittleren Kristalls, dargestellt in Form eines dreidimensionalen Gitters, dessen Einträge die Zahl der Elektronen n_p im ensprechenden Volumenelement beinhalten, d.h. für jeden Punkt gilt:

$$n_p(\vec{r}) = pn_o(\vec{r}) + [1-p]n_R(\vec{r}), \tag{3.18}$$

wobei die n_o die Ladungsdichteverteilung der Störung im Volumenelement am Ort $\vec{r}$ darstellen, die n_R die Struktur des ungestörten Kristalls. p ist, wie oben definiert, die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Dotierung und wird i.a. nicht genau bekannt sein. Sicher ist jedoch, daß p klein sein wird.

Interessant ist also wahrscheinlich die Bildung der Differenz

$$n_{diff}(\vec{r}) = n_p(\vec{r}) - [1-p] \cdot n_R(\vec{r}), \tag{3.19}$$

wobei es für sehr kleine p unerheblich ist, ob die Gewichtung mit dem Faktor $[1-p]$ vorgenommen wird. Diese Differenz wird dann im wesentlichen die Defektstruktur enthalten und erinnert an das Vorgehen bei der Differenz-Fouriersynthese, mit dem Unterschied, daß die Differenzbildung hier direkt im Realraum vorgenommen wird.

Wie werden sich die hier diskutierten Strukturen in dieser Differenz darstellen? Eine höhere Elektronendichte am Ort eines Atoms, hervorgerufen etwa durch den substitutionellen Einbau eines schwereren Atoms, stellt sich als positives Maximum in der Differenz dar, das sich vom (unveränderten) Untergrund abhebt. Hier wird noch einmal deutlich, daß die absolute Skalierung für die Interpretation zunächst nur nebensächlich ist. Ein größerer Debye-Waller-Faktor als im Modell angenommen, stellt sich in der Lösung als eine breitere Verteilung dar, wobei die Gesamtzahl der Elektronen im Bereich des entsprechenden Atoms sich nicht ändert. In der Differenz erscheint dies als zentrosymmetrische Ansammlung von Elektronendichte, die sich um ein negatives Minimum am Ort des Atoms gruppiert. Man kann dies anschaulich machen, indem man die Elektronendichte eines Atoms als gaußförmig annimmt und zwei Gaußfunktionen unterschiedlicher Breite, aber gleichen Integrals, voneinander abzieht, wie dies in Abb. 3.2 dargestellt ist. Ein anisotroper Debye-Waller-Faktor würde sich ebenso durch eine asymmetrische Ansammlung um das Minimum am Ort des Atoms herum äußern. Beiden gemein wäre immer die symmetrische Anordnung um den Ort des Atoms herum. Die Verschiebung eines Atoms kann ebenso simuliert werden, wie dies in Abb. 3.3 geschehen ist, und äußert sich in der Differenz als eine charakteristische Ansammlung von Elektronendichte in Richtung der Verschiebung, während sich auf der entgegengesetzten Seite ein (negatives) Minimum findet. Zu bemerken ist hierbei, daß mit dieser Differenzbildung Strukturen aufzulösen sind, die bei der Betrachtung der Lösung alleine in der räumlichen Ausdehnung der Atome verschwinden würden. Es wird sich zeigen, daß diese Interpretation möglich ist.

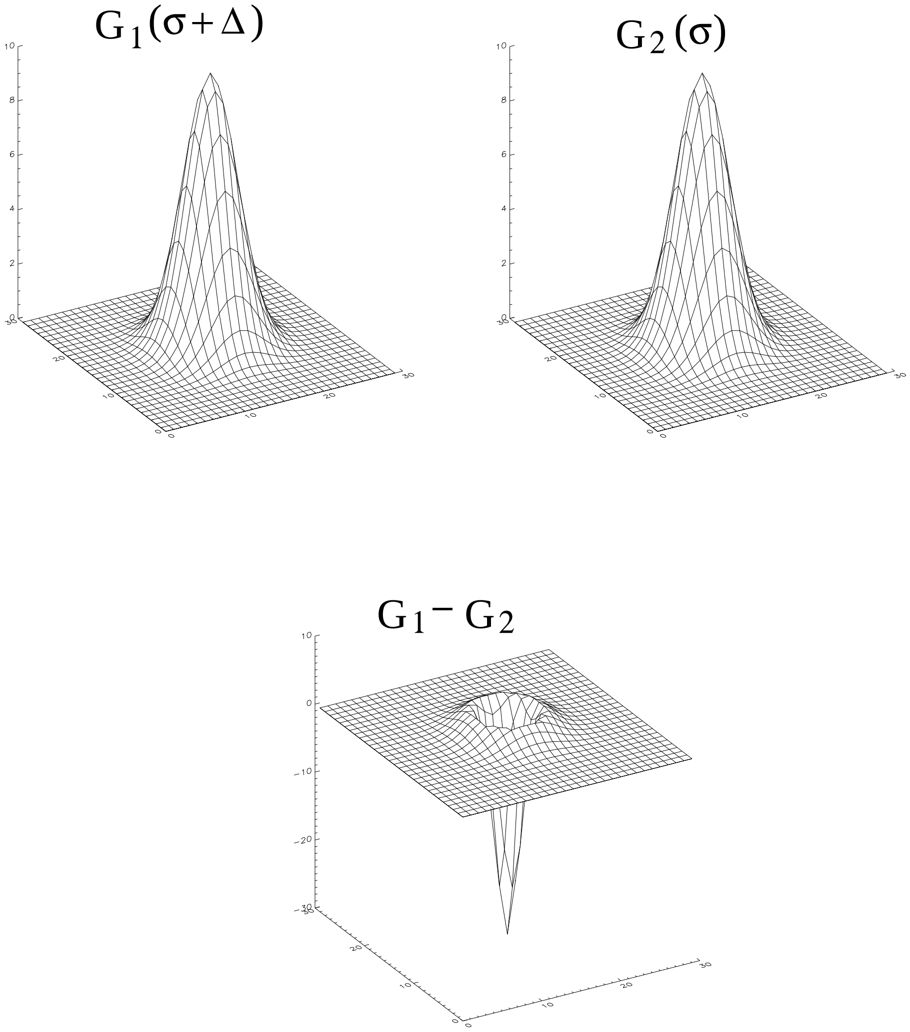


Abbildung 3.2: Von einer beliebigen Gaußverteilung G_1 wurde eine Verteilung G_2 gleichen Integrals und ca. 20 % geringerer Breite abgezogen.

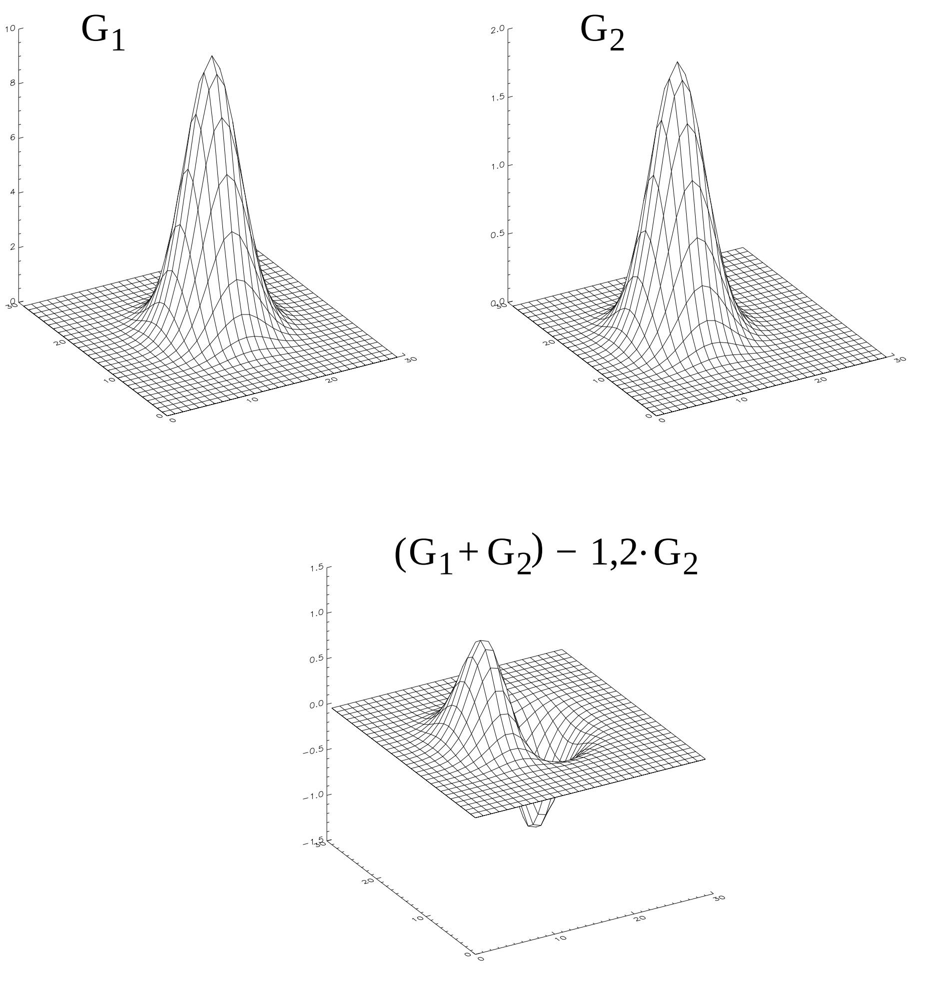


Abbildung 3.3: Eine Verteilung wurde als Summe zweier Gaußverteilungen gleicher Breite G_1 und G_2 berechnet, wobei das Maximum der Verteilung G_2 um 80 % kleiner und um 4 Gitterpunkte verschoben ist. Davon wurde eine Verteilung gleicher Breite und gleichen Integrals abgezogen, deren Maximum nicht verschoben wurde.

Kapitel 4

Das Phasenproblem in verschiedenen Bereichen der Physik

Betrachtet man das Phasenproblem über den Kontext der Kristallographie hinaus, stellt man fest, daß das Problem der Rekonstruktion eines Objektes aus den gemessenen Amplituden in vielen Bereichen der Physik auftritt und sich durch alle Wellenlängenbereiche zieht. Das Problem der Unbestimmtheit der Phase einer komplexen Größe wird sowohl in der Radioastronomie, der Signal- oder Bildverarbeitung als auch in der Elektonenmikroskopie thematisiert [10],[11].

In vielen Bereichen wird die Fouriertransformierte eines Objektes statt des Objektes selbst gemessen. Häufig ist es dann nicht möglich, die Phase zu bestimmen, wobei die Ursache dafür z.B. eine sehr kleine Wellenlänge oder - in anderen Wellenlängenbereichen - Störungen, wie sie etwa in der Atmosphäre auftreten, sein können. Sei $f(\vec{x})$ das Objekt, so ist die Fouriertransformierte[1] gegeben durch:

$$F(\vec{u}) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{x}) e^{2\pi i \vec{u}\vec{x}} d\vec{x}. \tag{4.1}$$

Dabei kann der Ortsraum der $\vec{x}$ (auch Bildraum "image space") sowohl dreidimensional (Kristallographie), zweidimensional (Optik, Speckle-Interferometrie) als auch eindimensional (Signalverarbeitung) sein. Zunächst soll allgemein angenommen werden, daß $F(\vec{u})$ ebenso wie $(\vec{x})$ eine kontinuierliche Funktion ist. Es stellt sich also die Frage, ob es möglich ist, aus der gemessenen Information das Objekt zu rekonstruieren. Unter welchen Bedingungen dies möglich ist, soll hier dargestellt werden. Ein Übersichtsartikel zu diesem Thema findet sich unter [11].

Eines der wichtigsten Theoreme in diesem Zusammenhang ist das sog. 'Sampling-theorem', das 1948 von Shannon veröffentlicht wurde [12]. Die Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, wieviel Information in einem 'Kanal' übertragen werden kann und wie genau ein Signal vermessen werden muß, um aus der Fouriertransformierten einer Funktion, die Funktion selbst wieder eindeutig rekonstruieren zu können.

Kleine Wellenlängen der Strahlung, wie z.B. auch die der Röntgenstrahlung, sind gleichbedeutend mit hohen Frequenzen. Da bisher keine Detektoren in der Lage sind, so 'schnell' zu messen und ist es in diesen Fällen nicht möglich, die Phaseninformation zu detektieren. Darüber hinaus können auch in anderen Wellenlängenbereichen Einflüsse auftreten, die es unmöglich machen, Phaseninformation aufzunehmen. Ein Beispiel hierfür sind Störungen im Weg des Strahls. Da die Phasen der Funktion $F(\vec{u}) = |F(\vec{u})| \exp[i\phi(\vec{u})]$

[1] In dieser verallgemeinerten Darstellung wird hier auf die aus der Fouriertransformation resultierenden Normierungsfaktoren verzichtet, da diese zur weiteren Diskussion nicht notwendig sind.

in hier interessanten Wellenlängenbereichen nicht zu bestimmen sind, ist es nicht möglich, das Bild durch die entsprechende Rücktransformation

$$f(\vec{x}) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\vec{u}) e^{-2\pi i \vec{u}\vec{x}} d\vec{u} \tag{4.2}$$

zu rekonstruieren. Die einzige Funktion, die gewisse Aussagen über die Funktion $f(\vec{x})$ machen kann und ohne Kenntnis der Phasen zu berechnen ist, ist die Autokorrelationsfunktion $A(\vec{x})$:

$$\begin{aligned} A(\vec{x}) &= \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{y}) f^*(\vec{x}+\vec{y}) d\vec{y} && (4.3) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} |F(\vec{u})|^2 e^{-2\pi i \vec{u}\vec{x}} d\vec{u}. && (4.4) \end{aligned}$$

Diese Funktion ist in der Kristallographie als Pattersonfunktion bekannt und ist die Fouriertransformierte von $|F(\vec{u})|^2$.

Durch die Unbestimmtheit der Phase ergeben sich zwangsläufig Unbestimmtheiten im Ortsraum. So sind die absolute Position des Objektes, seine Position bezüglich einer Inversion am Ursprung und Information über einen konstanten Phasenfaktor in keinem Fall mehr zugänglich. In der Tat ist es so, daß jeder beliebige Satz von Phasen eine Lösung liefert, die jedoch nicht alle die Anforderungen an die korrekte Lösung erfüllen [13].

Es stellt sich also die Frage, ob es - unter Anwendung möglichst allgemein gültiger Randbedingungen - überhaupt möglich ist, eine eindeutige Lösung zu finden.

Walther [14] (auch in [11]) zeigte, daß die Lösung in einer Dimension nicht eindeutig sein kann.

Der Beweis der Eindeutigkeit in zwei Dimensionen konnte zunächst nicht erbracht werden, Fienup [10] beobachtete jedoch bei der Verwendung eines Rekonstruktionsalgorithmus (s.u.) eine starke Untermauerung der Eindeutigkeitsannahme. Theoretisch wurde die Eindeutigkeit der Lösung zweidimensionaler Probleme 1981 von Bates [15] für reelle Funktionen $f(\vec{x})$ und wenige Jahre später von Barakat und Newsam [16] ebenso für komplexwertige $f(\vec{x})$ gezeigt. Dabei kann die Funktion $f(\vec{x})$ verschiedenste physikalische Objekte beschreiben, die auch hier von Interesse sein können. Die eindeutige Lösbarkeit des Phasenproblems in zwei Dimensionen führte zu weiteren Arbeiten auf diesem Gebiet. So wurden effektive Algorithmen entwickelt, die hier eingehender beschrieben werden sollen.

Gewöhnlich unterscheidet man drei Arten von Algorithmen: den Gerchberg-Saxon Algorithmus [17], das Verfahren des "Steepest-Descent", dessen Ansatz nur stellvertretend für eine ganze Reihe ähnlicher Algorithmen steht,

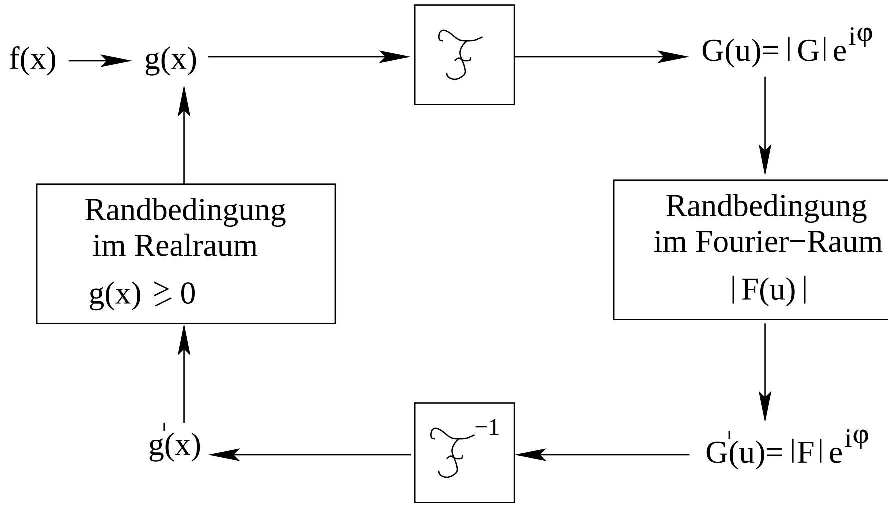


Abbildung 4.1: Die vier Schritte eines Gerchberg-Saxon Algorithmus'. Die Funktion $g(\vec{x})$, eine Annahme für die tatsächliche Verteilung $f(\vec{x})$, wird Fourier-transformiert. Die sich daraus ergebende Funktion $G_k(\vec{u})$ wird so verändert, daß sie die Randbedingungen im Fourier-Raum erfüllt und zurück transformiert. Daraus ergibt sich die Funktion $g'(\vec{x})$, die gemäß den Randbedingungen im Realraum verändert wird (hier z.B. die Positivitätsbedingung).

sowie die Input-Output Algorithmen [10]. Alle diese Algorithmen gründen sich auf der Annahme eines endlich ausgedehnten, zweidimensionalen Objektes. Die Fouriertransformierte $F(\vec{u})$ wird als kontinuierlich und quasilokalisiert [15] angenommen und kann hinreichend genau gemessen werden. Darüber hinaus können i.a. eine Anzahl von grundlegenden Annahmen über das Objekt bzw. die Messung gemacht werden, die im Prozeß der Phasenbestimmung als Randbedingungen [18] fungieren. Diese Randbedingungen wirken teils im Realraum (auch als Ortsraum bezeichnet), teils im Fourier-Raum. Die am häufigsten verwendete Randbedingung ist die der Positivität, d.h. $f(\vec{x}) \geq 0$ an jedem Punkt $\vec{x}$. Sie wirkt im Realraum, während die gemessenen Amplituden als Randbedingung im Fourier-Raum aufgefaßt werden können. Eine Lösung kann dann als gefunden gelten, wenn beide Randbedingungen erfüllt sind.

Der **Gerchberg-Saxon Algorithmus** [17] wurde zunächst für die Phasenbestimmung aus zwei Intensitätsmessungen entwickelt. Eine schematische Darstellung des Iterationsprozesses findet sich in Abb. 4.1. Man beginnt mit einer Annahme für $f(\vec{x})$, der Verteilung $g(\vec{x})$. Diese wird im ersten Schritt Fourier-transformiert und ergibt dabei die komplexwertige Funktion $G_k(\vec{u}) = \mathcal{F}[g_k(\vec{x})] = |G_k| \exp[i\phi_k]$. Dann werden die Randbedingungen im Fourier-Raum erfüllt, hier also die berechneten Amplituden $|G_k|$ durch die gemessenen $|F(\vec{u})|$ ersetzt. Es ergibt sich $G'_k(\vec{u}) = |F(\vec{u})| \exp[i\phi_k]$. Auf diese wird dann die inverse Transformation angewandt, es ergibt sich $g'_k(\vec{x}) = \mathcal{F}^{-1}[G'_k(\vec{u})]$. Der Ausgangswert für die $k+1$-te Iteration $g_{k+1}(\vec{x})$ ergibt sich daraus durch Erfüllen der Randbedingungen im Realraum.

Bemerkenswert an diesem Algorithmus ist die einfache Einbindung von Randbedingungen sowohl im Realraum als auch im Fourier-Raum, wobei dieser nicht auf einen vollständigen Satz gemessener $|F(\vec{u})|$ angewiesen ist. In keinem Fall werden hier die gemessenen Werte transformiert, was im Fall fehlender Information und "Kanten" anderer Art unweigerlich zu periodischen, nicht lokalisierten Strukturen führen würde. Es wurde allerdings gezeigt, daß dieser Algorithmus häufig langsam konvergiert [10].

Die Lösung kann als gefunden gelten, wenn alle Randbedingungen gleichzeitig erfüllt sind, d.h. wenn idealerweise sowohl für den quadratische Fehler im Realraum,

$$E_x = \frac{1}{N^2} \sum_x [|f(\vec{x})| - |g(\vec{x})|]^2 = 0 \tag{4.5}$$

als auch für den quadratische Fehler im reziproken Raum

$$E_u = \frac{1}{N^2} \sum_u [|F(\vec{u})| - |G(\vec{u})|]^2 = 0 \tag{4.6}$$

gilt. Unter realen Bedingungen kann dies immer nur im Rahmen der Meß- und Rechengenauigkeit erfüllt sein. Letzterer Ausdruck hängt mit dem in der Kristallographie verwendeten Kriterium des R-Faktors zusammen.

Fienup zeigte, daß die Vorgehensweise des geläufigeren **"Steepest-Descent" Algorithmus** prinzipiell mit dem des Gerchberg-Saxon Algorithmus identisch ist, wenn es sich um die Rekonstruktion eines Intensitätsbildes handelt [10]. Der quadratische Fehler ist wie in Gleichung 4.6 definiert. Die N^2 Werte von $g(\vec{x})$, daß wie $f(\vec{x})$ ein $N \times N$ Bild ist, werden als unabhängige Parameter betrachtet. Ziel ist es, das Minimum von $E_u(g(x))$ zu finden. Die dazu benötigte Berechnung der partiellen Ableitungen $\partial E_u / \partial g(x)$ ist i.allg. der rechenzeitaufwendigste Schritt. Durch Umformung (vgl. Kap. 2) erkennt man jedoch, daß diese Berechnung sich durch zwei Fouriertransformationen ersetzen läßt. Diese ist identisch mit dem oben beschriebenen Vorgehen im Gerchberg-Saxon Algorithmus. Der so berechnete Gradient gibt die Schrittrichtung vor $g''(\vec{x}) = g'(\vec{x}) - h_k \partial_g E_u$, während die Schrittweite h_k durch lineare Approximation des Lösungsraums bestimmt wird, wie dies auch in Kap. 5 beschrieben wird. Als letzter Schritt jeder Iteration wird auch hier

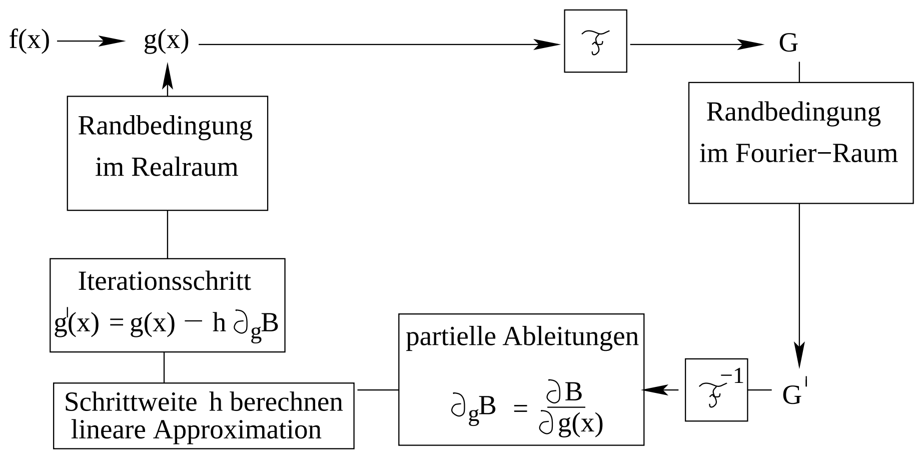


Abbildung 4.2: Die Schritte eines "Steepest-Descent" Algorithmus'. Die Vorgehensweise kann exemplarisch für verschiedene Gradientenverfahren stehen. Die ersten drei Schritte sind identisch mit denen des Gerchberg-Saxon-Algorithmus'. Der Ausgangspunkt für die nächste Iteration wird hier jedoch berechnet durch Bildung des Gradienten und einer geeigneten Schrittweite.

die Randbedingung im Realraum erfüllt. Der "conjugate-gradient" Algorithmus, wie er in EDEN Verwendung findet, unterscheidet sich von dem hier beschriebenen nur in der Wahl der Schrittweite.

Ein weiterer Algorithmus, dessen rasche Konvergenz mehrfach gezeigt wurde [10], ist der **Input-Output Algorithmus**, der oft auch nach J. R. Fienup benannt wird. Er unterscheidet sich von den bisher beschriebenen Algorithmen nur durch seine Operation im Realraum, die anderen drei Operationen sind in einer Operation zusammengefaßt, es verbleiben eine Eingabe $g(\vec{x})$ und eine Ausgabe $g'(\vec{x})$. Die neue Eingabe ist dabei eine modifizierte Version der Ausgabe, die die Randbedingungen im Realraum erfüllt. Anhand dieser unterscheidet man:

$$
\begin{aligned}
&\text{Input-Output Algorithmus} & g_{k+1}(\vec{x}) &= \begin{cases} g_k(\vec{x}) & x \in \gamma \\ g_k(\vec{x}) - \beta g'_k(\vec{x}) & x \notin \gamma \end{cases} \\
&\text{Output-Output Algorithmus} & g_{k+1}(\vec{x}) &= \begin{cases} g'_k(\vec{x}) & x \in \gamma \\ g'_k(\vec{x}) - \beta g'_k(\vec{x}) & x \notin \gamma \end{cases} \\
&\text{Hybrid Input-Output Algorithmus} & g_{k+1}(\vec{x}) &= \begin{cases} g'_k(\vec{x}) & x \in \gamma \\ g_k(\vec{x}) - \beta g'_k(\vec{x}) & x \notin \gamma, \end{cases}
\end{aligned}
\tag{4.7}
$$

wobei γ alle Punkte bezeichnet, in denen die Randbedingung im Realraum nicht erfüllt ist und β ein frei zu wählender Parameter ist.

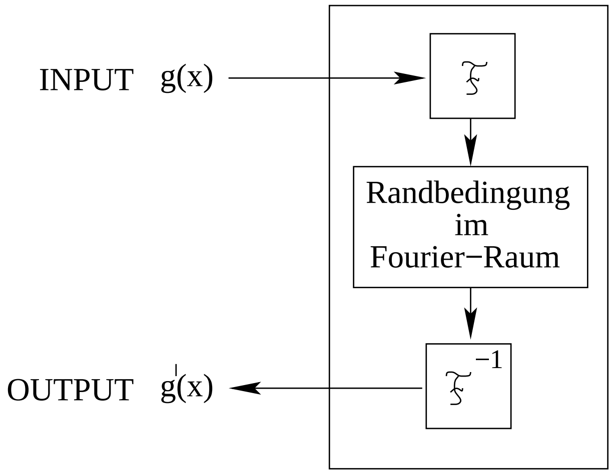


Abbildung 4.3: Die Zusammenfassung der Operationen im Fourier-Raum im Input-Output Algorithmus. Verschiedene Arten dieses Algorithmus unterscheidet man über die Wahl von $g_{k+1}(\vec{x})$.

Gute Resultate mit Beispielen aus der stellaren Speckle-Interferometrie wurden von Fienup in [10] dargestellt.

Herauszustellen ist hier die Fähigkeit all dieser Algorithmen, mit fehlender Information umzugehen, da die gemessenen Amplituden als Randbedingung in den Algorithmus eingehen und zu keinem Moment eine Rücktransformation der möglicherweise unvollständigen Daten vorgenommen wird. Ein Mangel an Information vergrößert daher nur den Lösungsraum, d.h. im Extremfall einer zu geringen Informationsmenge sind die Randbedingungen zu schwach, um eine eindeutige Lösung einzuengen. Alle Lösungen $g(\vec{x})$, die in Übereinstimmung mit einer Randbedingung sind, werden als ‘set’ s_i bezeichnet. Das “feasability set” $S_f = \bigcap s_i$ bezeichnet dann die Menge aller möglichen Lösungen. Es ist also nicht sichergestellt, daß es genau eine Lösung $g(\vec{x}) \in S_f$ gibt. Insbesondere wird eine ‘schwache’ Randbedingung zu einer großen Menge möglicher Lösungen führen. Diese ‘Unbestimmtheit’ der Lösung wird auch in Kap. 7 diskutiert, wobei deutlich wird, daß sie für das Auftreten von Artefakten verantwortlich ist. Zu bemerken ist ebenfalls noch die Möglichkeit, verschiedene Arten von zusätzlicher Information in Form von Randbedingungen in die Lösung einzubeziehen. Verschiedene Arten von Randbedingungen werden i.allg. in konvexe und nicht-konvexe Randbedingungen unterschieden [18]. Neben der Positivität und den gemessenen Amplituden sind z.B. ein sog. ‘Support’ ($g(\vec{x}) = 0$ f.a. $x \in A$, wobei A alle Punkte außerhalb des Objektes bezeichnet) oder Energieerhaltung ($|\vec{x}|^2 \leq \eta$, wobei η eine Konstante ist). Die gemessenen Amplituden gehören zu den nicht-konvexen Randbedingungen, die eine Konvergenz der hier beschriebenen Algorithmen nicht sicherstellen [18].

Die von Miao et al. [19] vorgeschlagene Methode des 'Oversampling' basiert auf den gleichen Überlegungen. Nach dem Sampling- Theorem von Shannon ist der Abstand der Meßpunkte im Fourier-Raum direkt korreliert mit der Größe des Objektes: Um ein Objekt der Größe α zu rekonstruieren, muß also mindestens mit einem Punkteabstand im Fourier-Raum von $1/\alpha$ gemessen werden. Wenn dem keine technische Limitierung entgegensteht, können jedoch auch eine größere Anzahl Punkte aufgenommen werden, also z.B. 2N statt der erforderlichen N, wobei jeweils ein weiterer Meßpunkt zwischen den ursprünglichen Meßpunkten aufgenommen wird. In der Rekonstruktion ergibt sich dann ein doppelt so großes Bild, wobei das Objekt nur noch 1/4 des rekonstruierten Bildes einnimmt. Die restlichen 3/4 des Bildes sind sicher leer und liefern damit eine zusätzliche Randbedingung $g(\vec{x}) = 0$ f.a. $x \in A$ für die Bestimmung der Phasen. Die Anwendbarkeit dieses Ansatzes in zwei Dimensionen wurde von Miao [19] gezeigt. Dabei zeigte sich auch die Bedeutung einer hinreichend großen, vollständigen Datenmenge.

In der Kristallographie ist dieser Ansatz dagegen nicht praktikabel, wie von Millane [11] gezeigt wurde. Durch die Periodizität eines Kristalls konzentriert sich die meßbare Intensität in den reziproken Gitterpunkten, zwischen denen theoretisch keine Intensität meßbar ist. Zwar entspricht der Abstand der reziproken Gitterpunkte dem 'Nyquist spacing', das der Größe der Elementarzelle entspricht, die Phasen sind jedoch weiterhin nicht meßbar. Somit ist die Hälfte der Information in jeder Richtung verloren, ohne daß es die Möglichkeit gäbe, diesen Mangel an Information durch weitere Meßpunkte auszugleichen. Ein Bragg-Streubild ist also prinzipiell in jeder Richtung um einen Faktor zwei unterbestimmt.

Alle bisher gemachten Aussagen über die Lösbarkeit des Phasenproblems können nicht ohne weiteres übertragen werden, da es sich im Falle eines Kristalls bei $F(\vec{h})$ nicht um eine kontinuierliche Funktion handelt. Dies wäre anders, wenn das kontinuierliche Streubild *eines* Objektes zur Verfügung stünde, wenn also beispielsweise *eine* Elementarzelle untersucht werden könnte.

EDEN verwendet, wie in Kap. 2 angedeutet, einen "conjugate gradient" Algorithmus, der dem "Steepest-Descent Algorithmus sehr ähnlich ist und das hier beschriebene Prinzip in drei Dimensionen anwendet. Die oben angeführten Überlegungen zur Lösbarkeit des Phasenproblems unterstreichen die Notwendigkeit, im Falle eines Kristalls jede verfügbare Information zu nutzen. So ist die Referenz, d.h. ein bekannter Anteil der Struktur in EDEN eine unerläßliche Voraussetzung für das Auffinden einer Lösung.

Kapitel 5

Das Phasenproblem in der Kristallographie

Das Problem der Rekonstruktion des zugrunde liegenden Objektes aus den Intensitäten eines Beugungsexperiments, ohne jedoch Zugriff auf die Phasen zu haben, stellt sich auch in der Kristallographie. Es wird dort als das Phasenproblem der Kristallographie bezeichnet. Genau betrachtet ist es hier viel gravierender, denn die Unzugänglichkeit der Phase des Streuvektors, dessen Amplitude aus der gemessenen Intensität bekannt ist, verschärft sich durch einen prinzipiellen Mangel an Information (vgl. Kap. 4). Dies ist mit dem Sampling Theorem [12] zu begründen, das im vorigen Kapitel schon erwähnt wurde. Während dort, wo ein einzelnes Objekt, von dem ein kontinuierliches Streubild aufgenommen wurde, ein Zusammenhang hergestellt werden kann, zwischen einer 'hinreichenden' Menge an Information und der Möglichkeit, das Objekt aus dieser Information zu rekonstruieren, liegt hier das Problem in der langreichweitigen Periodizität des Kristallgitters. So viele Vorteile diese Periodizität auch haben kann, hinsichtlich Signalgröße durch kohärenter Überlagerung der Streuung an mehreren identischen Objekten, so viele Nachteile hat sie auch im Sinne des 'oversampling'. Bedingt durch diese Periodizität ist die Intensität in wenigen Punkten im reziproken Raum konzentriert - den Braggreflexen. Ein hinreichend feines Messen ist nicht möglich, oder, wie Millane [11] ausführt: Ein Braggstreubild ist nach dem Nyquist-Kriterium niemals hinreichend zu messen.

So geht es auch hier um die Rekonstruktion der dem gemessenen Beugungsbild zugrunde liegende Realstruktur, der Ansatz ist jedoch ein anderer. Man beginnt mit einem Modell im Realraum, das dann durch eine Anzahl freier Parameter beschrieben wird, deren optimale Wahl das gemessene Bild idealerweise perfekt wiedergibt. Es ergibt sich ein Gleichungssystem mit einem definierten Gleichungen/Unbekannten Verhältnis, dessen bestmögliche Lösung iterativ gefunden wird. Man begegnet hier also wieder verschiedenen Algorithmen, die der Phasenbestimmung dienen. Ihr Ansatz und ihre Vorgehensweise soll mit dem Ansatz von EDEN verglichen werden. Diese Methoden werden auch als 'Refinement' oder Strukturverfeinerung bezeichnet, dem idealerweise ein möglichst vollständiges Modell der Struktur zugrunde liegt. Hier wird in starkem Maße deutlich, daß die Wahl des Ansatzes, bzw. des Modells entscheidend die Qualität der Lösung mitbestimmt. Gedanklich eng verwandt ist dieser Ansatz immer noch mit den Trial-and-Error Methoden, wobei als Kriterium für die Güte die Diskrepanz zwischen Modell und gemessenen Daten dient (vgl. R-Faktor in Gleichung 2.15). Durch viele Verbesserungen in der Ausnutzung der Algorithmen und der Verbindung verschiedenster Methoden ist allerdings kaum noch von einer blinden Suche zu sprechen [20].

Die meisten der verwendeten Algorithmen basieren auf der Methode der kleinsten quadratischen Abweichung, die, wie später deutlich wird, ein möglichst vollständiges Modell voraussetzt. Es gibt darüber hinaus verschiedene Methoden des Vorgehens, wenn die Vollständigkeit des Modells nicht sichergestellt ist, einzelne sollen hier dargestellt werden und hinsichtlich ihres Ansatzes mit EDEN einerseits, und dem holographischen Ansatz (vgl. Kap. 6) andererseits, verglichen werden. Eine der wichtigsten Methoden zur Vervollständigung eines Modells ist die Differenz-Fouriersynthese. Dunitz [21] bezeichnet sie sogar als einen komplementären Lösungsansatz. In welcher Hinsicht das zutrifft, wird ebenfalls hier dargestellt.

Hinsichtlich der Reihenfolge des Vorgehens soll hier zunächst die Strukturverfeinerung näher betrachtet werden, um dann, mit dem so gewonnenen Blick für Voraussetzungen einer erfolgreichen Verfeinerung, die Methoden zur Verbesserung des Modells näher zu betrachten.

5.1 Strukturverfeinerung: Methode der kleinsten Quadrate

Eine Methode, die sich keiner Rücktransformation bedient ist die Methode der kleinsten Quadrate. Der Ansatz ist identisch der in der Physik häufigen 'Fitfunktionen' und geht zurück auf Legendre [21]. Eine Funktion bzw. in diesem Fall die gemessenen Intensitäten für verschiedene Beugungsvektoren $\vec{H}$, $I(\vec{H})$, so die Annahme, lassen sich beschreiben durch eine Summe von n Gleichungen mit m Unbekannten $f_i - \sum_j a_{ij}x_j = 0$. Dabei wird meist $f_i = \sqrt{I}$ gewählt, der Vektor x_j enthält die m Parameter, die dieses Gleichungssystem lösen. Die bestmögliche Lösung ist dann jene, die die Summe der quadratischen Abweichungen minimiert:

$$\sum_i \left(f_i - \sum_j a_{ij}x_j \right)^2 = \sum_i \Delta_i^2. \tag{5.1}$$

Die Differenz Δ_i ist demnach die Abweichung des gemessenen Wertes (meist $|F_H|$, s.o.) von dem entsprechenden berechneten Wert für diesen Beugungsvektor, sie kann also auch als Δ_H bezeichnet werden. Berücksichtigt man diese Beiträge noch mit einer geeigneten Gewichtung ω_i, minimiert man eine Funktion der Form $R = \sum_i \omega_i \Delta_i^2$. Eine ähnliche Form ist auch als kristallographischer R-Faktor (reliability-factor) bekannt und ist ein Ausdruck für die Güte der Anpassung. Er wurde bereits in Gleichung 2.15 definiert. Die bestmögliche Lösung ist nun dadurch gekennzeichnet, daß die partiellen Ableitungen verschwinden. Dies führt zu Gleichungen der Form:

$$\sum_i \omega_i \Delta_i \frac{\partial \Delta_i}{\partial x_i} = 0 \tag{5.2}$$

Dieses lineare Gleichungssystem ist durch Matrixinversion lösbar, sofern mindestens ebenso viele Gleichungen wie Unbekannte vorhanden sind [22].

Die Strukturanalyse ist allerdings nicht so einfach, wie die Lösung eines Gleichungssystems es nahelegt. Obwohl durch die Zahl der gemessenen Reflexe $I(\vec{H})$, normalerweise genug Information vorhanden ist, sind die sie beschreibenden Gleichungen i.allg. nicht linear. Hinzu kommt, daß unzureichend definierte Parameter in der Matrixinversion nahezu singulär werden.

Der Ansatz wird daher leicht abgewandelt und die beschreibenden Gleichungen in eine Taylorreihe entwickelt:

$$|F_H|_c = |F_H(x)|_c + \sum_j^m \frac{\partial |F_H|_c}{\partial x_j} \Delta x_j. \tag{5.3}$$

Einen Algorithmus, der nach diesem Ansatz eine Lösung findet, bezeichnet man als Gauß-Newton-Algorithmus. Als Parameter x wählt man üblicherweise (für jedes Atom): drei fraktionale Koordinaten, isotrope oder anisotrope Temperaturfaktoren (maximal sechs), Besetzungszahlen sowie einen globalen Skalierungsfaktor und teilweise einen Extinktionsfaktor. Iterativ werden dann die gewichteten quadratischen Abweichungen der $|F_H|$ oder auch der $|F_H|^2$ minimiert, indem man die Änderung oder die Verschiebung der Parameter minimiert. So wird in jedem Iterationsschritt eine Verschiebung der Parameter als Ergebnis erhalten, die dann in einer nächsten Iteration überprüft wird. Dies bedarf wegen der großen Zahl an nötigen Iterationen eine hohe Rechenleistung. Ein intuitives Bild zur Konvergenz dieses Lösungsalgorithmus' zeigt Abb. 5.1. Für einen Punkt x_c wird die Lösung des linearisierten Gleichungssystems durch Orthogonalisieren der Matrix (QR decomposition) berechnet. Dieses neue x_{c+1} gilt dann als Ausgangspunkt für die nächste Iteration, solange das Konvergenzkriterium nicht erfüllt ist. Bei der so gefundenen Lösung wird es sich zunächst auch nicht um die gesuchte Lösung handeln, da das beschreibende Gleichungssystem i.allg. nicht linear ist und die lineare Approximation nur in einem wesentlich kleineren Bereich Gültigkeit hat. Es ist daher nicht verwunderlich, daß der Gauß-Newton Algorithmus für große Abweichungen Δ_i keine globale Konvergenz zeigt und lokale Minima sowie Sattelpunkte der Hyperfläche im Lösungsraum nicht überwinden kann. In der Strukturanalyse ist ein Wissen um die Symmetrie der Struktur zur Verringerung der Zahl der Parameter unerläßlich. Je gestörter die Struktur, je größer und je weniger symmetrisch sie ist, desto unwahrscheinlicher ist es, daß dieser Ansatz ohne ein gutes Modell zum Erfolg führt. Weitere Schwierigkeiten treten zudem noch auf, wenn einzelne Parameter korreliert oder nicht hinreichend bestimmt sind. Immer dann wird eine Lösung schwer zu finden sein, die Matrix ist 'ill-conditioned', vgl. Kap. 2. Der Gauß-Newton-

Algorithmus wird daher meist nur für die Verfeinerung kleiner Änderungen verwendet.

Dieser Algorithmus kann durch einen 'line-search' verbessert werden, d.h. die in einem Iterationsschritt gefundene Lösung d gibt nur die Richtung im m-dimensionalen Lösungsraum an. Der nächste Funktionswert wird dann für $(x_c + \alpha d)$ berechnet, wobei $\Delta_i(x_c + \alpha d)$ deutlich kleiner sein sollte als $\Delta_i(x_c)$. Der Parameter α gibt dabei die Schrittweite an. Eine schematische Abbildung (Abb. 5.2) illustriert den Vorteil dieses Ansatzes: Die Dimension des Lösungsraums wird durch die 'Richtungsvorgabe' nur auf eine Dimension eingeschränkt, dann aber das Minimum im nicht-linearisierten Ansatz weiter gesucht. Dieser Algorithmus ist in manchen Fällen sehr langsam und die Lösung unzureichend definiert, wenn weniger Gleichungen als Unbekannte vorhanden sind.

Eine Weiterentwicklung ist der 'Levenberg-Marquard' Algorithmus. Dieser berücksichtigt, daß die Linearisierung des Gleichungssystems nur in einem kleinen Bereich um die momentane Approximation gültig ist. Dazu wird ein sog. 'trust-region' Parameter τ_c eingeführt, der die Approximation mittels eines Lagrange-Multiplikators nur in einem Raum um die letzte Lösung x_c erlaubt. Dies ist in Abb. 5.3 angedeutet. Die Richtung der Verfeinerung liegt zwischen der des unbeschränkten Gauß-Newton-Algorithmus und dem des 'Steepes-descent' (s.u.) und wird deshalb auch "Marquart´s compromise" genannt. Parallel zu jeder Verfeinerung wird auch der 'trust-region' Parameter angepaßt. Für eine als hinreichend erachtete Verbesserung wird der Schritt $x_c \rightarrow x_c + \mu d$ ausgeführt und τ_c vergrößert, für eine nicht ausreichende Verbesserung oder Verschlechterung des $\sum_i \Delta_i$ wird der Schritt nicht ausgeführt und τ_c verkleinert. Durch diese Anpassung kann gewährleistet werden, daß das globale Minimum gefunden wird, was sich auch in der Anwendung unter 'sinnvollen Bedingungen' bestätigt [22]. Lokale Minima und Sattelpunkte im Lösungsraum können damit, anders als im Gauß-Newton-Algorithmus, überwunden werden.

Zu erwähnen bleibt noch der Ansatz der konjugierten Gradientenverfahren ('steepest-descent'). Anders als in den zuvor beschriebenen Methoden wird nicht vorrangig nach dem Punkt kleinster Variation gesucht, sondern nach der Richtung maximaler Steigung der Hyperfläche. Die Annahme, daß in entgegengesetzter Richtung das Minimum liege, gibt die Schrittrichtung an:

$$S(x_c + d) = S(x_c + \mu(-\nabla(x_c)d)), \tag{5.4}$$

die Schrittweite wird von μ bestimmt. Dieser Ansatz kommt dem des 'conjugate-gradient' am nächsten. Veranschaulicht ist dies in Abb. 5.4.

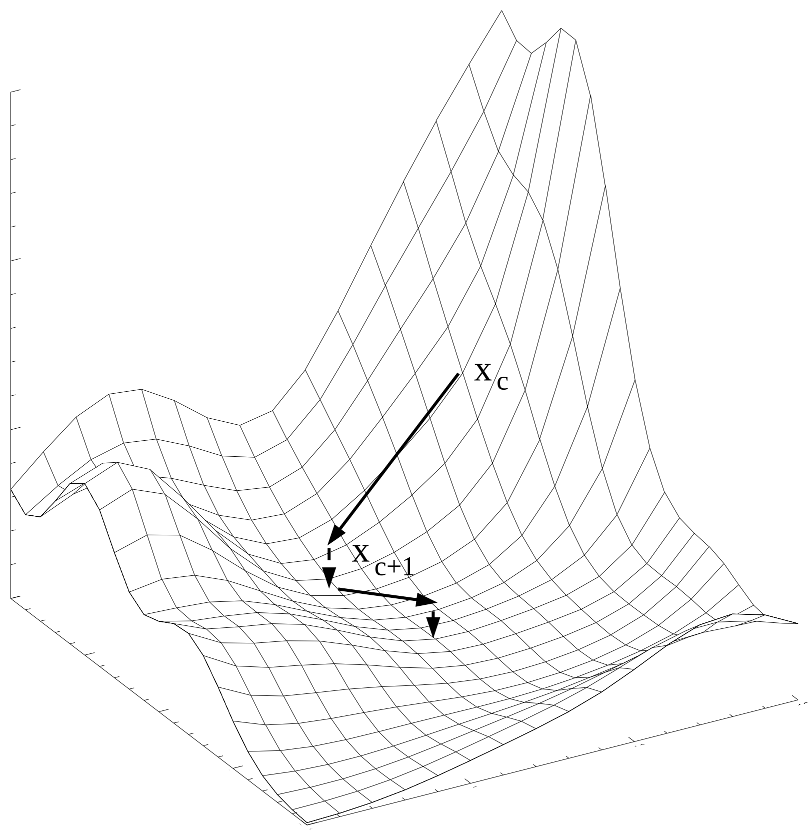


Abbildung 5.1: Die Vorgehensweise eines Gauß-Newton Algorithmus. Der Startpunkt jeder neuen Iteration x_{c+1} ergibt sich aus der Lösung der linearisierten Gleichung am Ort des vorigen Wertes x_c. Da die lineare Näherung nur in einem beschränkten Bereich um den Startwert gilt, ist nicht sichergestellt, daß die neuen Parameterwerte dem tatsächlichen Minimum der Hyperfläche im Lösungsraum nahe kommen. In den Abbildungen 5.1 bis 5.4 ist jeweils diese Hyperfläche anschaulich gegen zwei Parameter aufgetragen dargestellt.

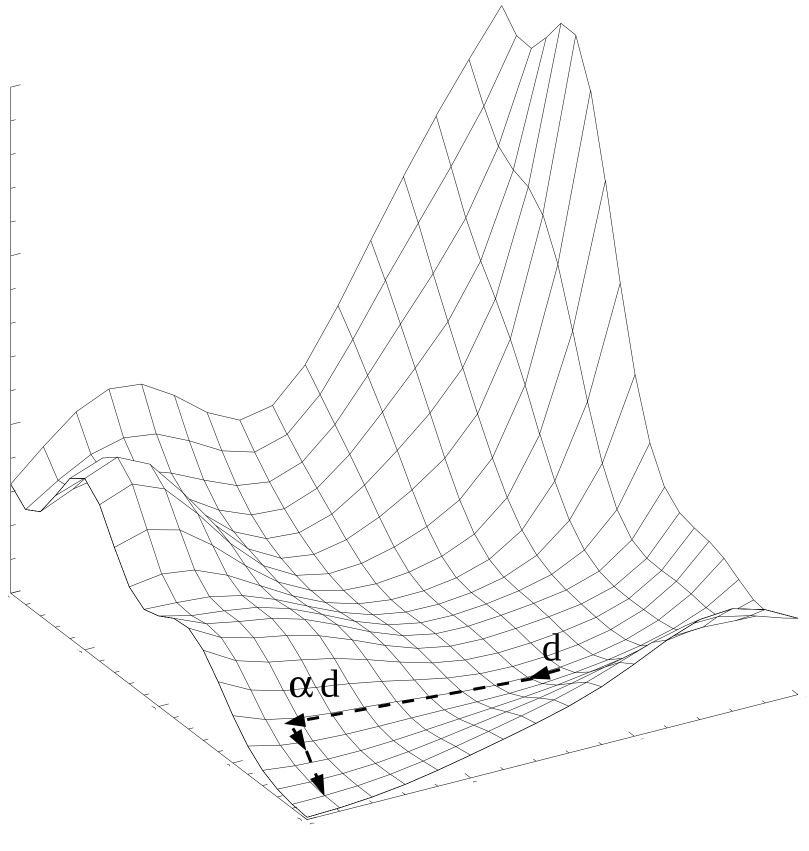


Abbildung 5.2: Die Vorgehensweise des line-search Verfahrens stellt eine Weiterentwicklung des Gauß-Newton Algorithmus dar, die die Konvergenz verbessert. Die Lösung der linearen Gleichung gibt nur die Richtung d vor, in der die Diskrepanzen Δ_i berechnet werden. Der neue Wert wird nur dann akzeptiert, wenn Δ_i deutlich kleiner wird.

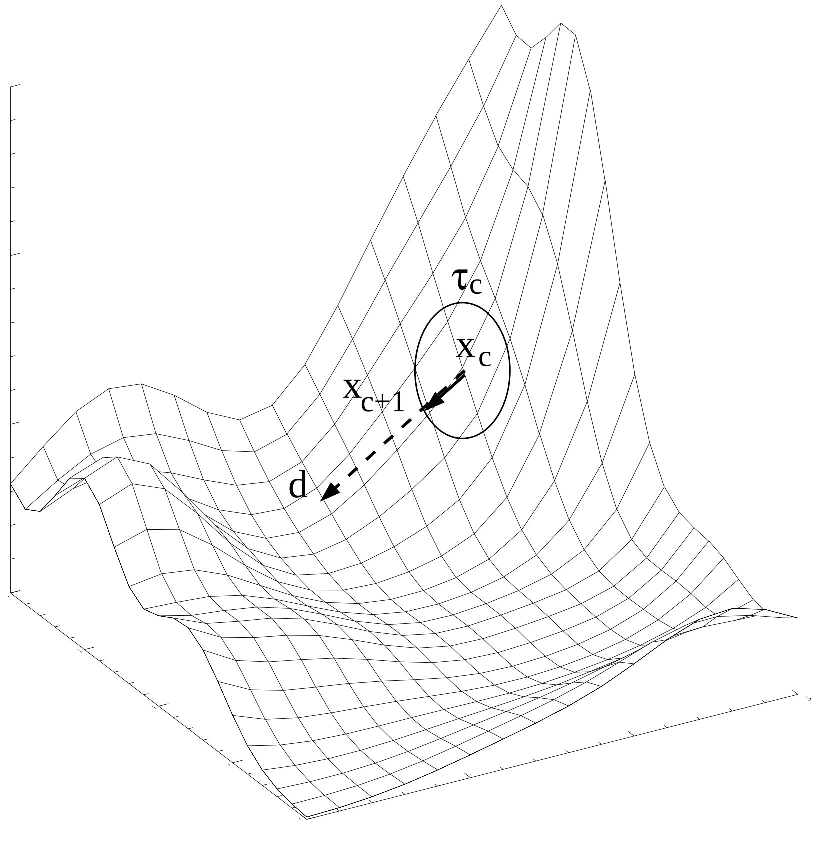


Abbildung 5.3: Der 'Levenberg-Marquart' Algorithmus beachtet die Nicht-linearität des Gleichungssystems und erlaubt nur Iterationsschritte, die in einem Bereich der Größe τ_c um den Startwert liegen. Wird der Parameter μ so gewählt, daß eine maximale Schrittweite ausgeschöpft wird, wird die so erhaltene Lösung 'Marquart's compromise' genannt.

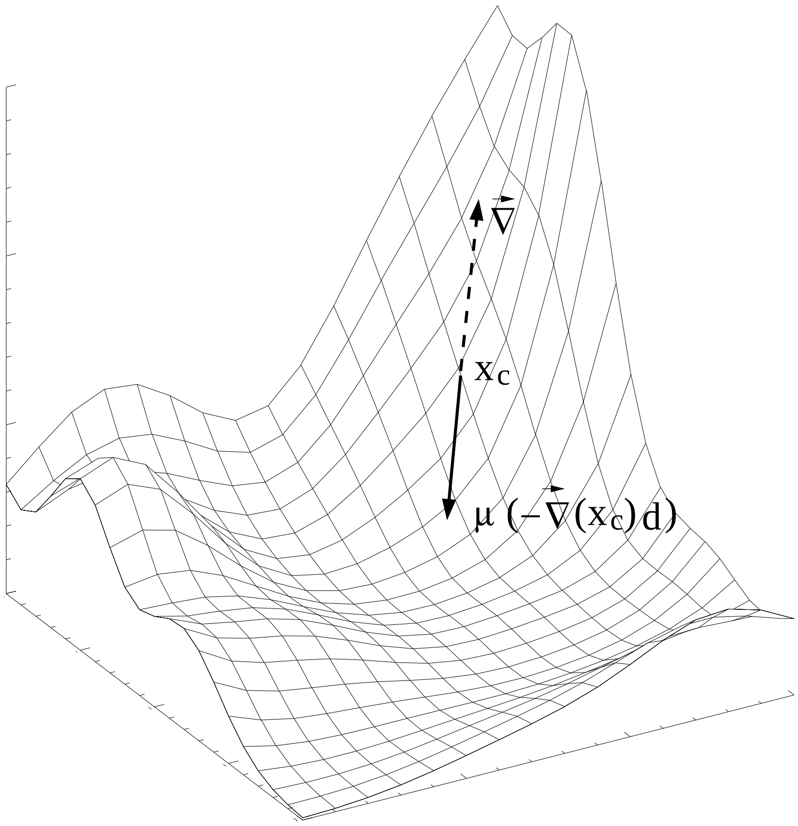


Abbildung 5.4: Die Methode des 'steepest-descent' geht, im Gegensatz zu allen vorigen davon aus, daß das Minimum der Hyperfläche entgegengesetzt der Richtung größter Steigung zu suchen ist. Es wird daher der Gradient am Ausgangspunkt berechnet und ein Schritt geeigneter Weite, bestimmt durch μ, in die entgegengesetzte Richtung ausgeführt.

Ein zweiter möglicher Ansatz ist die Lösung des Gleichungssystems durch quadratische Approximation und wird als ‘Quasi-Newton’ bezeichnet.

$$S_c(d) = S(x_c) + G^T(x_c)d + 1/2d^T H(x_c)d, \tag{5.5}$$

wobei G der Gradient von S im Punkt x_c und H die Hessematrix ist.

Obwohl diese Näherung besser sein sollte als alle bisher beschriebenen Algorithmen, gibt es einige Nachteile: erstens zeigt sich keine globale Konvergenz, wenn diese nicht durch einen ‘line-search’ unterstützt wird [22], zweitens ist die Berechnung von H i.allg. schwierig und rechenzeitaufwendig, da diese auch nicht positiv definit ist. Es wurden daher mehrere Approximationen für die Hessematrix vorgeschlagen, um die Rechenzeit auf ein akzeptables Maß zu senken [22]. Der Quasi-Newton-Ansatz wird verwendet, wenn das Modell weit von der Lösung entfernt ist.

Um das Auffinden der Lösung zu erleichtern, werden Randbedingungen eingebracht. Dazu gehören Aussagen über die gesamten Besetzungszahlen aus der Stöchiometrie, feste Bindungslängen und -winkel, sowie bekannte Teile der Struktur. Diese werden entweder in Form zusätzlicher Observablen oder durch Lagrange Multiplikatoren in die Verfeinerung der Kostenfunktion R eingebracht:

$$R' = \sum_H \omega_H \left(\Delta_H - \sum_j \frac{\partial |F_H|_c}{\partial p_j} \Delta p_j \right)^2 + \sum_n \lambda_n \left(G_n^o + \sum_j \frac{\partial G_n^o}{\partial p_j} \Delta p_j \right). \tag{5.6}$$

Dabei ist Δ_H die in Gleichung (5.1) definierte Differenz aus berechnetem und gemessenem $|F_H|$.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich die Lösungsansätze von EDEN und der kristallographischen Strukturverfeinerung in der Parametrisierung des Problems deutlich unterscheiden. Gemeinsam ist ihnen ein System von nicht linearen, aber dennoch in linearisierter Form betrachteten Gleichungen. Bei der Lösung dieses Gleichungssystems werden ähnliche Methoden (Gradientenberechnung) verwendet, was kristallographische Methoden allerdings von EDEN und den Methoden des ‘image-recovery’ unterscheidet, ist eine nicht ausgeführte Rücktransformation zur Erfüllung der Randbedingungen im Realraum. Randbedingungen werden hier im reziproken Raum erfüllt, durch weitere Beiträge zur Kostenfunktion, ebenso wie dies auch in EDEN für verschiedene zusätzliche Randbedingungen vorgesehen ist (vgl. Kap. 2). Karle und Hauptmann erhielten 1985 den Nobelpreis für ihre Arbeiten zur Auswirkung der Positivitätsbedingung im Fourierraum. Die sog. Karle-Hauptmann-Determinanten machen in Form von Ungleichungen statistische Aussagen über Strukturfaktoramplituden, die vor allem aus der Positivität resultieren. Durch die Transformation der Positivitätsbedingung in den Fourierraum ist es möglich, diese in den oben beschriebenen Verfeinerungen zu nutzen. [23]

Es ist weiterhin zu unterscheiden zwischen den Methoden der Bildverarbeitung, die ausschließlich die Phasen verfeinern, und den kristallographischen Methoden, die vorrangig nach einer Lösung suchen, die eine bestmögliche Übereinstimmung mit den gemessenen Amplituden erreicht. Dieser Unterschied liegt in der Menge der üblicherweise zur Verfügung stehenden Information begründet. Während im 'image-recovery' i.allg. genügend Information vorhanden ist (d.h. genügend Punkte gemessen werden konnten), so daß ein Meßfehler in einzelnen Punkten nicht deutlich ins Gewicht fällt, ist dies in der Kristallographie, wo gemäß dem Nyquist-Kriterium ein 'oversampling' nicht möglich ist (vgl. [11]), nicht der Fall.

Der deutlichste Unterschied liegt jedoch weiterhin in der Art der Parametrisierung. Während die für EDEN gewählte Parametrisierung es erlaubt, im Rahmen der gewählten Auflösung jede mögliche Elektronendichteverteilung zu approximieren, muß in der hier beschriebenen Vorgehensweise jeder die Struktur beschreibende Parameter explizit eingeführt werden. So kann z.B. eine Atomlage erst dann als zum Streubild beitragend berücksichtigt und optimal plaziert werden, wenn sie durch entsprechende Parameter definiert wurde. Besonders im Falle einer sehr 'verschmierten' Elektronendichte, wie dies z.B. in einem gestörten Kristall denkbar ist, kann diese nur durch eine Vielzahl verschiedener Positionen beschrieben werden, die nur zu geringen Anteilen besetzt sind. In solchen Fällen hängt die Güte der gefundenen Lösung stark von der Zahl der gewählten Parameter ab. Ein solches Beispiel findet sich in Kap. 7 bei der Untersuchung von $Ca_{0.65}Ho_{0.35}F_{2.35}$. Darüber hinaus ist es, je nach verwendetem Algorithmus, zur Sicherstellung von Konvergenz häufig von Bedeutung, die Parameter "nahe" an der Lösung zu wählen. Mit anderen Worten: ein gutes Modell ist eine große Hilfe, wenn nicht sogar unerläßlich. Im weiteren sollen daher verschiedene Methoden dargestellt werden, die diese zusätzliche Information liefern.

5.2 Differenz-Fouriersynthese

Neben der Methode der kleinsten Quadrate ist die der Differenz-Fouriersynthese eine der gebräuchlichsten. Die meisten Kristallstrukturen können heute ohne viel Aufwand mit Hilfe von modernen Computerprogrammen bestimmt werden, die meist auf einem dieser beiden Ansätze oder auch auf einer Kombination beider beruhen. Dunitz [21] bezeichnet beide Methoden als komplementär. Diese Sichtweise hat eine gewisse Berechtigung.

In beiden Fällen ist die Lösung die plausibelste, mit allen Beobachtungen übereinstimmende Struktur, die durch iterative Annäherung gefunden wird. Was sie komplementär macht ist jedoch das Entscheidungskriterium, daß bei der Differenz-Fouriersynthese im Realraum liegt, bei der Methode der kleinsten Quadrate im reziproken Raum. Erstere paßt die berechnete Elektronenverteilung an die beobachtete an, letztere die aus dem Modell berechneten $|F_H|_c^2$ an die gemessenen $|F_H|_o^2$. Das Entscheidungskriterium, der R-Faktor, wurde bereits mehrfach erwähnt (vgl. Gleichung 2.15).

Zugrunde liegen zwei Sätze von Strukturfaktoren, bzw. deren Amplituden: ein gemessener $|F_H|_o$, dessen Phasen nicht bekannt sind, und ein aus dem Modell berechneter F_{Hc}, der wahrscheinlich noch nicht ganz mit dem beobachteten übereinstimmt, dessen Phasen aber bekannt sind. Die den gemessenen Daten zugehörige Elektronendichteverteilung könnte man dann - zumindest näherungsweise - aus der Fouriertransformierten der Amplituden des Strukturfaktors berechnen. Dabei werden unter der Annahme, daß das Modell bereits 'nahe' an der korrekten Lösung liegt, die Phasen des berechneten Modells für die gemessenen Amplituden übernommen.

$$\rho_c(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_H F_{Hc}e^{-2\pi i\vec{H}\vec{r}} \quad \text{mit } F_{Hc} = |F_{Hc}|e^{i\beta_H} \tag{5.7}$$

$$\rho_o(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_H |F_H|_o e^{i\beta_H} e^{-2\pi i\vec{H}\vec{r}} \tag{5.8}$$

Da jedoch nur eine begrenzte Anzahl $|F_H|_o$ gemessen wurde, ist diese Fouriertransformation von Abbrucheffekten betroffen (siehe Kap. 2, vgl. auch Bragg und West, 1930, [6]). Da diese Abbrucheffekte in beiden Elektronendichteverteilungen gleich ausgeprägt sein dürften, betrachtet man die Funktion

$$\rho_o(\vec{r}) - \rho_c(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_H [|F_H|_o - |F_H|_c]e^{-2\pi i\vec{H}\vec{r}+\beta_H}. \tag{5.9}$$

Voraussetzung dafür ist eine gleich gewählte Auflösung im reziproken Raum (vgl. Kap. 2). Im nicht zentrosymmetrischen System wird die Phase der F_{Hc} in gewissem Maße vom 'korrekten' Wert abweichen. Im zentrosymmetrischen Fall vereinfacht sich die Problemstellung weiter, da nur noch das Vorzeichen richtig gewählt werden muß. Das Vorgehen bei der Interpretation dieses Ergebnisses zeigt einige Gemeinsamkeiten mit der in Kap. 3 beschriebenen Möglichkeit, Information aus der Bildung der Differenz zweier Strukturen zu erhalten. Eine (leichte) Fehlpositionierung eines Atoms wird sich demnach als eine Richtung größerer Steigung in der Differenzfunktion darstellen, falsch gewählte Temperaturfaktoren zeigen sich als eine konzentrische Verteilung. Das Modell kann dann nach diesen Maßgaben korrigiert und das Beugungsbild neu berechnet werden. Dies ist völlig analog zu dem Bild, das sich in

Kapitel 3 ergab. Dieser Ansatz ist sehr Erfolg versprechend, wenn es um die genaue Positionierung der Atome geht, oder um das Auffinden zusätzlicher, leicht verschobener Lagen. Es ist jedoch nicht zu vergessen, daß es Fälle geben kann, in denen die Phase des noch unbekannten Anteils maximal abweicht und so die Annahme gleicher Phasen einen systematischen Fehler beinhaltet. Obwohl die Wege, die bei EDEN und der Differenz-Fouriersynthese zur Entstehung des Realraumbildes führen, deutlich unterschiedlich sind, fällt die Ähnlichkeit des Interpretationsansatzes ins Auge. Wird bei EDEN die Phase des fehlenden Anteils explizit gesucht, wird hier eine Rücktransformation mit einer 'angenommenen' Phase ausgeführt, sie ist somit nicht alleine in der Lage, die Phasen des Modells zu korrigieren.

Wie Szöke [3] bemerkt, ist die so gefundene Lösung ähnlich der von Gabor [1] in der atomar auflösenden Röntgenholographie (vgl. Kap. 6). Dies soll an dieser Stelle gezeigt werden, auch wenn damit in einigen Punkten auf das nächste Kapitel vorgegriffen werden muß.

Man schreibt Gleichung 5.9 in der in Kap. 2 verwendeten Schreibweise auf. Die in der Differenz-Fouriersynthese transformierte Funktion hat die Form:

$$\Omega(\vec{h}) = (|F(\vec{h})| - |R(\vec{h})|) \cdot \frac{R(\vec{h})}{|R(\vec{h})|}, \tag{5.10}$$

wobei der Ausdruck $R(\vec{h})/|R(\vec{h})|$ für die Phase der Referenzwelle (des bekannten Anteils) durch $e^{i\phi(\vec{h})}$ ersetzt werden soll. Abb. 5.5 zeigt, daß $\Omega(\vec{h})$ eine sinnvolle Approximation für die Streuung am unbekannten Anteil der Struktur sein kann, der in Kap. 2 als Objektwelle $O(\vec{h})$ bezeichnet wurde. Wählt man

$$\Omega(\vec{h}) = O(\vec{h}) \tag{5.11}$$

und setzt dies in den Ausdruck für das Hologramm ein, zeigt sich, daß diese Approximation für $O(\vec{h})$ in der Tat eine Lösung der holographischen Gleichung (Gleichung 6.14) ist. Dies ist deutlicher zu erkennen, wenn man den

Ausdruck in Gleichung 5.10 durch Erweitern in eine andere Form bringt.

$$\begin{aligned}
\Omega(\vec{h}) &= (|F(\vec{h})| - |R(\vec{h})|) \cdot \frac{R(\vec{h})}{|R(\vec{h})|} \\
&= \frac{|F(\vec{h})|^2 - |R(\vec{h})|^2}{|F(\vec{h})| + |R(\vec{h})|} \frac{R(\vec{h})O^*(\vec{h}) + R^*(\vec{h})O(\vec{h}) + |O(\vec{h})|^2}{|R(\vec{h})|} \\
&= \frac{|R(\vec{h})|}{(|F(\vec{h})| + |R(\vec{h})|)} \\
&\times \left[O(\vec{h}) + \frac{R^2(\vec{h})}{|R(\vec{h})|^2}O^*(\vec{h}) + \frac{|O(\vec{h})|^2}{|R(\vec{h})|^2}R(\vec{h})\right]
\end{aligned} \tag{5.12}$$

Unter Vernachlässigung des Selbstinterferenzterms ist dieser Ausdruck identisch mit dem in Gleichung 6.10 dargestellten, multipliziert mit einem Ausdruck der Form $|R(\vec{h})|/(|F(\vec{h})| + |R(\vec{h})|)$. Die Fouriertransformation dieses Ausdrucks liefert die Summe aus der realen Elektronendichte und dem dazugehörigen Zwillingsbild, wie dies in Kap. 6 noch ausführlich beschrieben wird, gefaltet mit der Fouriertransformierten von $|R(\vec{h})|/(|F(\vec{h})| + |R(\vec{h})|)$.

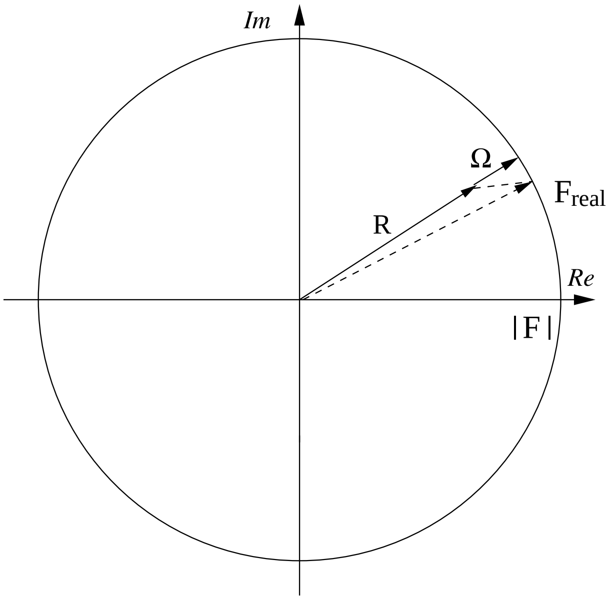


Abbildung 5.5: Das Vorgehen in einer Differenz-Fouriersynthese. Als unbekannter Anteil der Struktur wird Ω angenommen. Die Phase ist die des bekannten Anteils. Ist dieser groß gegenüber dem unbekannten Anteil ist es wahrscheinlich, daß die so gefundene Lösung nahe an der ‘richtigen’ Lösung, hier z.B. F_{real} liegt.

5.3 Die Pattersonfunktion

Nach der ursprünglichen Idee von Patterson [24] gibt die Fourier-Integralanalyse Auskunft über die interatomaren Abstände in vollständig geordneten Kristallen, wie dies zuvor an Flüssigkeiten von Zernike und Prins [25] und Pulverdaten von Warren und Gingrich [26] gezeigt wurde. Während die Fouriersynthese, die die räumliche Anordnung der Atome wiedergibt, auf die Kenntnis der korrekten (im Beugungsexperiment nicht zugänglichen) Phasen angewiesen ist, kann die Pattersonfunktion, wie sie später genannt wurde, aus den gemessenen Intensitäten berechnet werden. Sie ist demnach in der Fouriertransformation eine Abstandsfunktion und kann mit der Autokorrelationsfunktion verglichen werden.

Die Pattersonfunktion ist eine Funktion der Form:

$$\begin{aligned} P(\vec{u}) &= V \int \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}+\vec{u})d^3r \\ &= \rho(\vec{r}) * \rho(-\vec{r}). \end{aligned} \tag{5.13}$$

Sie ergibt sich also aus der Faltung der Elektronendichte eines Kristalls mit der am Ursprung invertierten Elektronendichte. Einsetzen der Fourierserie

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_H F_H e^{-2\pi i \vec{H}\vec{r}} \tag{5.14}$$

$$\text{ergibt} \quad P(\vec{u}) = \frac{1}{V}\sum_H |F_H|^2 e^{2\pi i \vec{H}\vec{u}}. \tag{5.15}$$

Diese Funktion hat einige hilfreiche Eigenschaften:

- Jedes Maximum in der ‘Karte’ der Pattersonfunktion spiegelt einen in der Struktur vorhandenen Abstand zweier Atome wider.
- Die Höhe der Maxima ist proportional zu $Z_a Z_b$, wobei Z jeweils die gesamte Elektronenzahl in einem Atom ist.
- Die Pattersonfunktion enthält bei n Atomen in der Struktur n^2 Maxima, von denen n im Ursprung zusammenfallen.
- Sie enthält immer ein Symmetriezentrum.

Lipson und Cochran [27] diskutieren ausführlich, wie die Bestimmung einfacher Strukturen aus der Pattersonfunktion möglich ist. Eine Ähnlichkeit, die in der Holographie auftritt, wird in Kapitel. 6 diskutiert.

5.4 Die Schweratommethode

Die Eigenschaft der Pattersonfunktion, die eine Höhe der Maxima proportional zu Z_aZ_b angibt, vereinfacht die Strukturlösung enorm, wenn einige schwere Atome vorhanden sind, die sich vom leichten Rest der Struktur abheben. Diese Atome machen dann den größten Anteil des Strukturfaktors aus, die Abstände zwischen diesen Atomen sind in der Darstellung der Pattersonfunktion leicht zu identifizieren. Daraus sind die Positionen der Schweratome relativ leicht zu bestimmen, und so kann ein Satz vorläufiger Strukturfaktoren mit Phasen berechnet werden. Da dieser vorläufige Satz bereits relativ nahe an der Lösung liegt, bestimmt man nur noch die Differenzstruktur durch Minimierung der Differenzfunktion, wie dies als Differenz-Fouriersynthese beschrieben wurde.

Prinzipiell läßt sich dieser Ansatz durchaus mit dem Konzept von EDEN vergleichen. Auch hier wird ein Teil als bekannt angenommen, der den größten Teil des Strukturfaktors ausmacht. Gesucht wird ein unbekannter Anteil, von dem weder Phase noch Betrag bekannt sind, sondern höchstens ein maximaler Betrag aus der Gesamtzahl der verbleibenden Elektronen[1]. Wie in auch in EDEN, wird die Phase des bekannten Anteils als Ausgangspunkt für eine Verfeinerung verwendet.

5.5 MIR und MAD

Zwei den vorigen Methoden eng verwandte Methoden sind das 'Multiple Isomorphous Replacement' (MIR) und 'Multiple Anomalous Dispersion' (MAD). Wie in Abb. 5.6 angedeutet, gibt es mehrere mögliche Lösungen für den noch unbekannten Anteil der Struktur. Alle Vektoren, die $F_{H,S}$ mit dem Kreis, definiert durch den gemessenen Betrag $|F_{H,S+L}|$, verbinden, sind als Lösungen möglich. Eingeschränkt wird dies nur durch die maximale Länge des unbekannten Vektors $|F_{0,S+L}| - |F_{0,S}|$. Theoretisch eindeutig wird die Lösung jedoch, wenn statt einer Messung mehrere für definierte Differenzen in der Streustärke existieren - der Anteil der Schweratome wird somit künstlich erzeugt.

Mit dem Ansatz des 'Multiple Isomorphous Replacement' wird eine Atomsorte chemisch durch eine schwerere ersetzt (hierbei handelt es sich nicht notwendigerweise um einzelne Atome, sondern auch um kleinere Moleküle).

[1] Karle und Hauptmann leiten aus der Positivität der Elektronendichte ein System aus Ungleichungen ab, die, anders als die Positivitäts-Randbedingung der Algorithmen der Bildrekonstruktion in Kap. 4, im reziproken Raum wirksam werden. Diese machen Aussagen über Vorzeichen und maximale Beträge einzelner Strukturfaktoren untereinander.

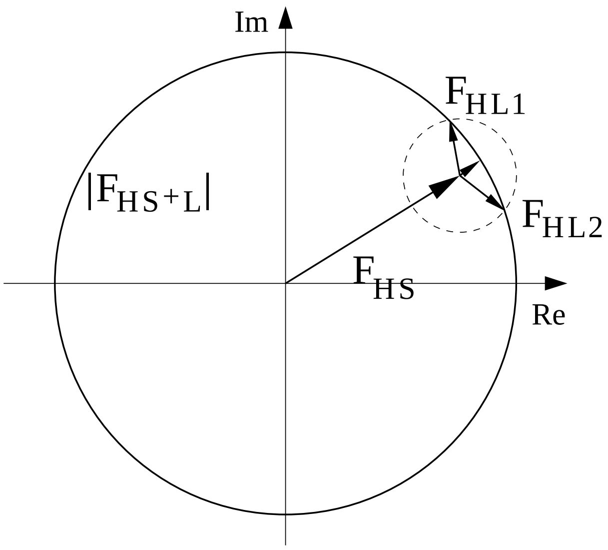


Abbildung 5.6: Sind die Positionen der schweren Atome und damit deren Strukturfaktor $F_{H,S}$ bekannt, ergeben sich die möglichen Strukturfaktoren der restlichen Atome aus der Streuamplitude der gesamten Struktur.

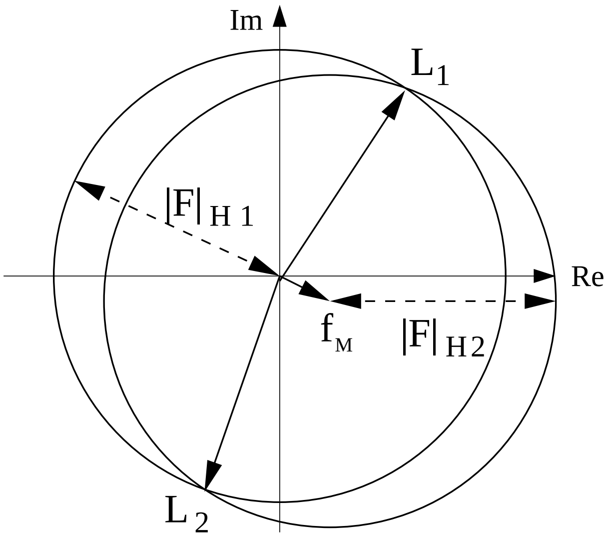


Abbildung 5.7: Werden zwei Streuamplituden gemessen, wobei der Unterschied zwischen beiden in einer definierten Verschiebung f_M liegt, reduziert sich die Zahl der möglichen Lösungen auf die zwei Schnittpunkte der Kreise. Diese kann durch ein chemisch eingebautes Atom (MIR) oder eine durch Änderung der Wellenlänge hervorgerufene Veränderung der Streustärke (MAD) hervorgerufen werden.

Diese Methode wird i.allg. zur Beschreibung größerer Moleküle eingesetzt, wo jedes Quantum Information von großer Bedeutung ist und die gemessenen Strukturfaktoren allein meist nicht ausreichen, um die Struktur zu bestimmen. Es werden neben den Strukturfaktoramplituden $|F_{H,P}|$ auch noch die zweier schwerer Derivate $|F_{H,P+H1}|$ und $|F_{H,P+H2}|$ gemessen. Die Position dieser schweren Atome wird mit Hilfe der Pattersonfunktion gefunden, der Gitterfaktor dieses Anteils ist demnach bekannt, ebenso wie der Beitrag dieser schwereren Atome zum Streuvermögen f_H1 und f_H2. Der Rest der Struktur bleibt unverändert in Betrag und Phase. Für einen Reflex ergibt sich dann das in Abb. 5.7 dargestellte Bild. Aus den Schnittpunkten der Strukturfaktoramplituden von Ausgangsstruktur und Derivat $H1$ ergeben sich noch zwei mögliche Phasen für den unbekannten Anteil. Mit Hinzuziehen des zweiten Derivats ist die Lösung eindeutig.

Eine sehr ähnliche Vorgehensweise verfolgt 'Multiple Anomalous Diffraction'. Hierbei wird jedoch nicht eine neue Struktur erzeugt, sondern die Streustärke einer einzelnen Atomsorte wird durch geschickte Wahl der Energie in der Nähe einer Kante variiert. Der Hauptbeitrag in der Differenz beider Messungen ist dann der Beitrag eben dieser Atomsorte, da alle anderen ihre Streustärke kaum ändern. Deren Positionen sind dann in der Pattersondarstellung zu identifizieren.

Beide Möglichkeiten sind ebenfalls in EDEN vorgesehen und werden ausführlich in [28] diskutiert.

5.6 Entropiemaximierung und andere Methoden

In den letzten Jahren wurden einige weitere Methoden entwickelt, um Strukturen aus gemessenen Streuamplituden durch Ermittlung der korrekten Phasen zu bestimmen. Ihre individuellen Vorteile gegenüber anderen Methoden wurden für bestimmte Problemstellungen aufgezeigt. Zu diesen Methoden gehören z.B. die der Entropiemaximierung, das 'simmulated annealing' und die Messung von Tripletphasen.

Da es sich hierbei um wichtige, neue und erfolgreiche Ideen handelt, ihre Ansätze sich aber deutlich von den in EDEN oder der Holographie verwendeten unterscheiden, sollen sie hier nur kurz erwähnt werden.

Sowohl die 1984 von Bricogne [29] vorgeschlagene Methode der Entopiemaximierung als auch der Ansatz des 'simmulated annealing' [20] gehören zu den statistisch-thermodynamischen Ansätzen der Kristallstrukturbestimmung.

Die Entropiemaximierung basiert auf der Idee, daß jede beliebige Verteilung der Atome in der Elementarzelle als Zustand eines thermodynamischen Systems zu betrachten ist, wobei der R-Faktor als Kriterium für die 'Richtigkeit' der Lösung in die Verteilungsfunktion $Z = \sum \exp\left[-R/T\right]$, der Summe über alle Zustände, eingeht. Die freie Energie dieses Systems ist dann $F = -T \ln Z = R - TS$, wobei S die Entropie und T die Temperatur sind. Letztere spiegelt die mögliche Abweichung von der 'richtigen' Verteilung wider. Gibt die Funktion $p(\vec{r})$ die Anordnung in der Elementarzelle wieder, ist die Entropie gegeben durch:

$$S = -\int p(\vec{r}) \log p(\vec{r}) dV. \tag{5.16}$$

Eine minimale freie Energie, also eine maximale Entropie bei gleichzeitiger Übereinstimmung der daraus berechneten Streuamplituden mit den gemessenen, sollte also den 'richtigen' Zustand widerspiegeln.

Auf ähnliche Weise funktioniert auch die Methode des 'simmulated annealing': Die Zahl der die Struktur beschreibenden Parameter wird i.allg. dadurch reduziert, daß ganze Moleküle, bestehend aus mehreren Atomen, als fester Bestandteil angenommen werden. Dieses Molekül ist dann durch sechs Parameter zu definieren: drei Ortskoordinaten und drei Eulerwinkel. Erlaubt man es den Molekülen nun, frei in der Elementarzelle zu fluktuieren, wobei die 'Beweglichkeit' durch eine künstlich eingeführte Temperatur festgelegt wird, stellt sich durch schrittweise Verringerung dieser Temperatur die wahrscheinlich richtige Struktur als Ergebnis ein. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Lösungsverfahren, ist die Richtung niedrigerer Werte der Diskrepanzfunktion (bzw. R-Faktors) nur die bevorzugte Richtung, es werden aber auch Iterationsschritte zugelassen, die bis zu einem gewissen Grade eine Verschlechterung darstellen. Es wird also auch hier eine Variation im realen Raum vorgenommen, während das Lösungskriterium im R-Raum liegt.

Eine auch im streng physikalischen Sinne als "direkt" zu bezeichnender Ansatz ist der der Messung von Tripletphasen. [30]. Dreht man einen Kristall in Reflektionsstellung um den Beugungsvektor des Reflexes, werden für bestimmte Stellungen noch weitere Reflexe angeregt, es entsteht ein Dreistrahlfall. Die sich daraus ergebende Modulation der gemessenen Intensität steht im direkten Zusammenhang zu den Phasen der beteiligten Reflexe. Durch Anpassung können diese sog. Tripletphasen, die Phasendifferenzen der Strukturfaktoren bestimmt werden und als zusätzliche Information in einer Verfeinerung berücksichtigt werden. Eine Option zur Berücksichtigung der so ermittelten Tripletphasen ist auch in EDEN vorhanden.

Darüber hinaus ist es prinzipiell auch möglich, die Strukturfaktorphasen mit der Methode der stehenden Röntgenwellenfelder (XSW) direkt zu messen

[31]. Wegen der spezielle Anforderungen an den Kristall die dazu notwendig sind, soll diese Methode hier nicht ausführlich diskutiert werden.

Kapitel 6

Atomar auflösende Röntgenholographie

6.1 Ansatz der Röntgenholographie

Die Idee der Röntgenholographie geht auf Veröffentlichungen Gabors [1] zur Elektronenholographie zurück und wurde von A. Szöke weiterentwickelt [2]. In diesem ursprünglichen Ansatz, der meist als XFH ('X-Ray Fluorescence Holographie') bezeichnet wird, dient die Fluoreszenz eines Atoms als interne Quelle. Später wurde als Weiterentwicklung die Methode der MEXH ('Multiple Energy X-Ray Holography') von Gog et al. [32] vorgeschlagen. Diese kann als die zur XFH reziproke Methode verstanden werden, da es sich prinzipiell um eine Umkehr des Lichtweges handelt. Näheres dazu findet sich bei Hiort [33]. Da das Ziel dieses Kapitels ein Vergleich mit anderen Methoden, insbesondere dem Ansatz von EDEN ist, sollen im folgenden die Grundgedanken des XFH kurz dargestellt werden.

In der atomar auflösenden Röntgenholographie dient die Fluoreszenz eines Atoms als interne Quelle von Röntgenstrahlung. Diese Welle hat eine definierte, elementspezifische Wellenlänge und ist damit in der Lage, die Umgebung genau dieser Atomsorte abzubilden. Sie breitet sich als Kugelwelle isotrop aus und gelangt als Referenzwelle in den Detektor. Ein Teil dieser Welle wird jedoch auch an den umliegenden Atomen gestreut, wobei auch diese Streuwelle in den Detektor gelangt (siehe Abb. 6.1). Diese Summe der an allen umliegenden Atomen gestreuten Wellen stellt die Objektwelle dar. Die unter einer Ausfallsrichtung, die mit der Richtung des Wellenvektors der Referenzwelle $\vec{k}$ bezeichnet werden kann, beobachtete Intensität ergibt sich dann aus der Summe beider Wellen:

$$\begin{aligned} I(\vec{k}) &\propto |R(\vec{k}) + O(\vec{k})|^2 \\ &= |R(\vec{k})|^2 + R^*(\vec{k})O(\vec{k}) + R(\vec{k})O^*(\vec{k}) + |O(\vec{k})|^2. \end{aligned} \tag{6.1}$$

Dieser Ausdruck ist als holographische Gleichung bekannt.

Ausgehend von der Annahme, daß nur die unmittelbare Umgebung des Quellatoms abgebildet wird, ist die Objektwelle O sicher deutlich kleiner als die Referenzwelle und der Term $|O|^2$ zu vernachlässigen. Mit anderen Worten: Solange es nur eine Nahordnung gibt aber keine (translationsperiodische) Fernordnung, kann der letzte Term, der die Selbstinterferenz der Objektwellen beschreibt, vernachlässigt werden. Da die Intensität der Fluoreszenz einer einzigen solchen Umgebung aber nicht ausreicht, um eine Messung durchführen zu können, betrachtet man viele identische, gleich orientierte Umgebungen. Die notwendige Intensität entsteht dann durch inkohärente Überlagerung mehrerer Quellatome mit identischen Umgebungen. Gleichung (6.1) verein-

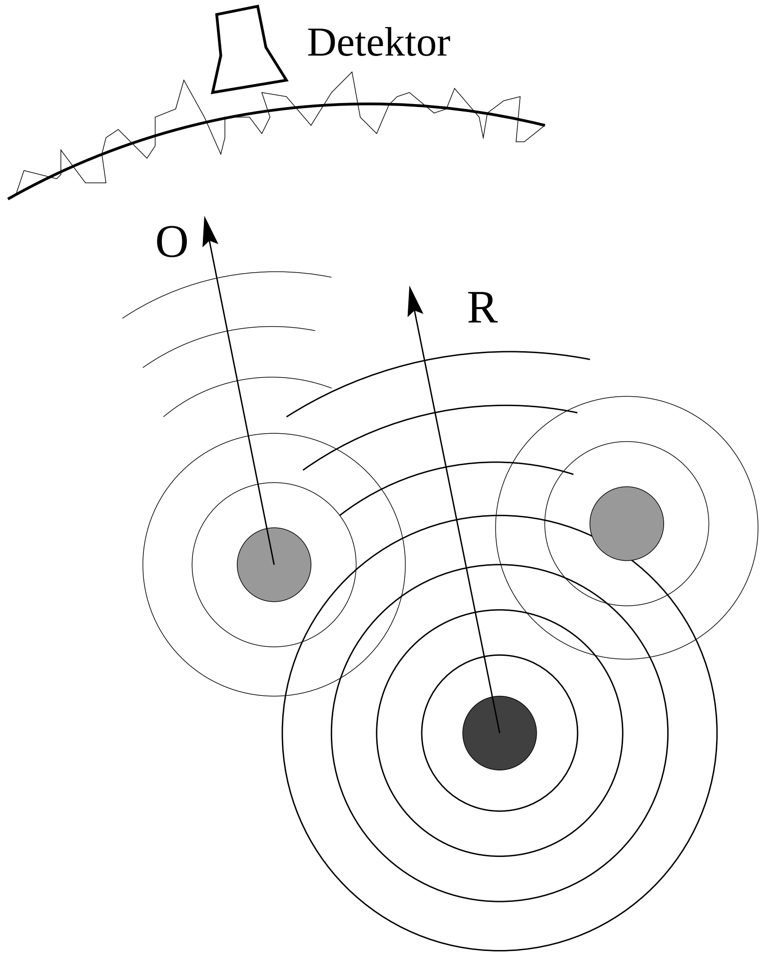


Abbildung 6.1: Das Prinzip der atomar auflösenden Röntgenholographie nach Szöke [2]. Die Fluoreszenz eines Atoms (Referenz R) breitet sich als Kugelwelle aus. Ein Teil dieser Welle wird an Nachbaratomen gestreut (Objektwelle O) und gelangt ebenso wie die nicht gestreute Welle in den Detektor. Die sich aus der Interferenz beider Wellen ergebende Intensitätsmodulation wird auf einer Kugeloberfläche gemessen.

facht sich dann zu

$$\begin{aligned} I(\vec{k}) &\propto |R(\vec{k}) + O(\vec{k})|^2 \\ &\approx |R(\vec{k})|^2 + R^*(\vec{k})O(\vec{k}) + R(\vec{k})O^*(\vec{k}). \end{aligned} \tag{6.2}$$

Es ist zu erwähnen, daß dieser Ansatz eine *nicht* translative Ordnung voraussetzt, ein Zustand, wie er z.B. in Kristallen nicht erfüllt ist, nur unter dieser Bedingung kann der Term $|O|^2$ in jedem Fall vernachlässigt werden.

Das eigentliche Hologramm, von Szöke mit H bezeichnet, ergibt sich durch Subtraktion der bekannten Referenzwelle $|R|^2$ von Gleichung (6.2), vgl. Gleichung (2.5). Üblicherweise wird noch eine Normierung eingeführt, so daß

$$\chi(\vec{k}) = \frac{I(\vec{k}) - |R(\vec{k})|^2}{|R(\vec{k})|}, \tag{6.3}$$

wie von Barton [34], [35] vorgeschlagen. Näheres zu anderen Möglichkeiten der Normierung findet sich in [33]. Die rekonstruierte Umgebung des Quellatoms ergibt sich dann aus [33]

$$\rho(\vec{r}) = \int \chi(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}} d^2k. \tag{6.4}$$

Das Hologramm χ hat die Form [35]:

$$\chi(\vec{k}) = \sum_j |F_j(\theta)| \cos\left(-(\vec{k}\vec{r_j} - |k||r_j| - \Phi_j(\theta))\right), \tag{6.5}$$

wobei $|F_j| \exp(i\Phi_j)$ das Streuvermögen des Atoms j ist.

Die Gleichung dieser Rekonstruktion hat nicht zufällig Ähnlichkeit mit einer Fouriertransformation. Es wird bereits von Barton [34] diskutiert, daß das zweidimensionale Integral in der Tat eine Rekonstruktion der räumlichen Anordnung erlaubt. Formal läßt sich sagen, daß das zugrunde liegende Objekt eindeutig zu rekonstruieren ist, wenn die $\chi(\vec{k})$ im ganzen Fourierraum bekannt sind. Dabei wird angenommen, daß diese nur in einer Schale des Fourierraums von Null verschieden sind. Anschaulich machen kann man dies, wenn man sich den Fourierraum, in dem die gemessenen $\chi(\vec{k})$ die zugehörigen Fourierkomponenten darstellen, in Kugelkoordinaten transformiert denkt. Der Betrag des Wellenvektors $|\vec{k}|$ ist dabei bekannt und konstant. Die Integration über diese radiale Komponente kann deshalb vorgezogen werden und liefert einen Phasenfaktor abhängig vom Abstand zum Emitteratom $|\vec{r}|$. Die eigentliche, holographische Information ist dann nur noch in der Integration über die Oberfläche der Kugelschale im Fourierraum enthalten. Diese Integration ist dann die eigentliche Rekonstruktion.

Die Rekonstruktion eines Hologramms geschieht in der Holographie mit sichtbarem Licht durch Beleuchtung des aufgenommenen Hologramms mit einem Replikat der Referenzwelle. Nach dem gleichen Ansatz wird in der Rekonstruktion eines Röntgenhologramms nach Barton [35] vorgegangen. Ist das Hologramm auf einer Kugeloberfläche rund um die abzubildende Struktur gemessen worden (vgl. Abb. 6.1), kann dieses Interferenzbild als Fouriertransformierte der Struktur wieder mit der gleichen Referenzwelle beleuchtet werden. Durch diese Umkehrung kann die zugrundeliegende Struktur wieder abgebildet werden, wenn die Phasen bekannt sind. Diese Phaseninformation ist in den gemischten Termen von Gleichung (6.1) enthalten. Die Referenzwelle, die in jedem Punkt als bekannt anzusehen ist, kann subtrahiert werden. Der Selbstinterferenzterm der Objektwelle wird, wie oben beschrieben, vernachlässigt, da dieser i.allg. sehr klein ist und die Phase nur unwesentlich beeinflußt (vgl. auch Kap. 5).

Diese Vorgehensweise ist der Rekonstruktion des Objektes im Wellenlängenbereich sichtbaren Lichts sehr ähnlich. Wird dort das aufgenommene Hologramm mit einer der Referenzwelle identischen Welle beleuchtet, entspricht diese Operation ebenfalls der 'Beleuchtung' des gemessenen Hologramms mit einer Welle der allgemeinen Form

$$R(\vec{k}) = R_o \exp(2\pi i \vec{k}\vec{r_o}). \tag{6.6}$$

Es läßt sich nun, analog zu [3], zeigen, daß das Ergebnis die gesuchte Elektronendichte ist. Dabei verzichtet man hier auf die Vereinfachung durch die Integration über die Fläche im Fourierraum ($|\vec{k}|$ =const.) und geht zu der Annahme über, daß die Fourierkomponenten der Entwicklung in einem Bereich des Raumes bekannt sind. Nimmt man an, daß ein (zunächst beliebig gewähltes) Koordinatensystem mit den zugehörigen Vektoren $\vec{h}$ den Fourierraum aufspannt, lassen sich die Wellenvektoren durch eine Koordinatentransformation in die aus Kap. 2 bekannten Vektoren des reziproken Raums $\vec{h}$ überführen. Die Referenzwelle des Barton'schen Ansatzes läßt sich also ebenso ausdrücken als:

$$R(\vec{h}) = R_0 \exp(2\pi i \vec{h}\vec{r_o}). \tag{6.7}$$

Das Hologramm

$$H(\vec{h}) = I(\vec{h}) - |R(\vec{h})|^2 = R^*(\vec{h})O(\vec{h}) + R(\vec{h})O^*(\vec{h}) \tag{6.8}$$

wird formal mit $R(\vec{h})$ multipliziert und dann durch $2|R(\vec{h})|^2$ geteilt.

$$\begin{aligned} R(\vec{h})H(\vec{h}) &= |R(\vec{h})|^2 O(\vec{h}) + R(\vec{h})^2 O^*(\vec{h}) & (6.9)\\ \frac{R(\vec{h})H(\vec{h})}{2R_0^2} &= \frac{1}{2}[O(\vec{h}) + O^*(\vec{h}) \exp(4\pi i \vec{h}\vec{r_o})], & (6.10) \end{aligned}$$

da $R(\vec{h})^2/R_0^2 = \exp[2\pi i\vec{h}\vec{r}]$. Ein Vergleich mit Gleichung 6.4 zeigt, daß diese bis auf einen konstanten Faktor identisch sind. Benutzt man die gleiche Approximation für die Objektwelle, wie sie in EDEN verwendet wird (vgl. Gl. 2.6), ergibt sich für den obigen Ausdruck:

$$\begin{aligned}\frac{R(\vec{h})H(\vec{h})}{2R_o^2} &= \frac{1}{2}\left[\int \rho_{approx}(\vec{r})\exp(2\pi i\vec{h}\vec{r})d^3r\right. \\ &+ \left.\int \rho_{approx}(\vec{r})\exp(2\pi i\vec{h}(2\vec{r_o}-\vec{r}))d^3r\right]\end{aligned} \tag{6.11}$$

Durch eine Koordinatentransformation $2\vec{r_o} - \vec{r} \longrightarrow \vec{r}$

$$\begin{aligned}\frac{R(\vec{h})H(\vec{h})}{2R_o^2} &= \frac{1}{2}\left[\int \rho_{approx}(\vec{r})\exp(2\pi i\vec{h}\vec{r})d^3r\right. \\ &+ \left.\int \rho_{approx}(2\vec{r_o}-\vec{r})\exp(2\pi i\vec{h}\vec{r})d^3r\right]\end{aligned} \tag{6.12}$$

zeigt man, daß eine Fouriertransformation dieses Ausdrucks einen Mittelwert aus zwei Elektronendichteverteilungen liefert, die symmetrisch zum Ursprung angeordnet sind. Dabei handelt es sich um die 'korrekte' Elektronendichte und (im zweiten Term) um das sog. Zwillingsbild:

$$\int \rho_{approx}(2\vec{r_o}-\vec{r})\exp(2\pi i\vec{h}\vec{r})d^3r = \int \rho_{dual}(\vec{r})\exp(2\pi i\vec{h}\vec{r})d^3r. \tag{6.13}$$

Beide Lösungen sind in diesem Sinne korrekt, ihr Auftreten resultiert nur aus der Vorzeichenunsicherheit der Lösung. Dies wird klar, wenn man Gleichung (6.1) umformt zu:

$$\begin{aligned}H &= R^*O + RO^* \\ &= R^*O + [R^*O]^* \\ &= 2\Re e[R^*O]\end{aligned}$$

Im Sinne einer Fourierzerlegung führt damit die Symmetrie der Cosinusfunktion zu einer Vorzeichenunsicherheit bei der Phasenbestimmung der Objektwelle. Das gleiche Phänomen findet sich auch in der Kristallographie in den Lauegruppen wieder. Demnach enthält im Rahmen der kinematischen Näherung jedes Beugungsbild ein Symmetriezentrum - eine Inversionssymmetrie zum Ursprung - unabhängig davon, ob diese auch in der eigentlichen Struktur zu finden ist.

Wie bereits angedeutet, kann dies für Kristalle jedoch nur begrenzte Gültigkeit haben. Im Falle einer langreichweitigen, translativen Ordnung ist für bestimmte Streurichtungen eine Braggbedingung erfüllt. Es treten in diesen Fällen Kossellinien [36] (auch [37]) auf. Die Selbstinterferenz der Objektwelle darf in diesen Punkten nicht mehr vernachlässigt werden und eine Rücktransformation ist damit nicht mehr möglich. Wie diese nicht mehr zu vernachlässigenden Beiträge das Ergebnis einer Rekonstruktion, wie sie oben beschrieben wurde, beeinflussen, soll im nächsten Abschnitt formal dargestellt werden.

Um eine allgemeine Formulierung für die Beiträge eines Hologramms zu finden, schreibt man Gleichung 6.10 komplett, also ohne Vernachlässigung des Selbstinterferenzterms, aus:

$$\begin{aligned} \frac{R(\vec{h})H'(\vec{h})}{2R_0^2} &= \frac{R(\vec{h})[R^*(\vec{h})O(\vec{h}) + R^2(\vec{h})O^*(\vec{h}) + R(\vec{h})O(\vec{h})O^*(\vec{h})]}{2R_0^2} \\ &= \frac{1}{2}\left[O(\vec{h}) + O^*(\vec{h})e^{2i\phi(\vec{h})} + \frac{R(\vec{h})O(\vec{h})O^*(\vec{h})}{|R(\vec{h})|^2}\right] \end{aligned} \tag{6.14}$$

Benutzt man die vereinfachte Schreibweise $R(\vec{h}) = R_0 \exp[i\phi(\vec{h})]$ für die Referenzwelle, ergibt sich implizit aus Gleichung 6.13:

$$O^*(\vec{h})e^{2i\phi(\vec{h})} = \int \rho_{dual}(\vec{r}) \exp(2\pi i\vec{h}\vec{r})d^3r. \tag{6.15}$$

Einsetzen dieses Ausdrucks, sowie der bereits bekannten Approximation für die Objektwelle in Gleichung 6.14 ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{R(\vec{h})H'(\vec{h})}{2R_0^2} &= \frac{1}{2}\left[\int \rho_{approx}(\vec{r}) \exp(2\pi i\vec{h}\vec{r})d^3r \right. \\ &+ \int \rho_{dual}(\vec{r}) \exp(2\pi i\vec{h}\vec{r})d^3r \\ &+ \int \rho_{approx}(\vec{r}) \exp(2\pi i\vec{h}\vec{r})d^3r \\ &\times \left. \int \rho_{dual}(\vec{r}) \exp(2\pi i\vec{h}\vec{r})d^3r \cdot e^{-2i\phi(\vec{h})} \cdot \frac{R_0 e^{i\phi(\vec{h})}}{|R(\vec{h})|^2}\right] \end{aligned} \tag{6.16}$$

Nach Fouriertransformation ergibt sich daraus als Realraumbild eine Summe aus drei Beiträgen. Die ersten beiden Terme sind bereits oben erläutert worden, sie stellen das reale und das zugehörige Zwillingsbild der Elektronendichteverteilung dar. Der dritte Term, ein Produkt aus drei Beiträgen, liefert, transformiert in den Realraum, eine Faltung der Fouriertransformierten der drei Beiträge. Der dritte Term ist die Fouriertransformierte der komplex konjugierten Referenzwelle. Diese hat im Falle einer Kugelwelle $\exp(-2\pi i k_o r)/r$ die Form $1/(k^2 - k_o^2)$ [38]. Interessant sind jedoch die beiden anderen Terme dieses Beitrags.

$$
\begin{aligned}
& \mathcal{F}^{-1}\left[\int \rho_{approx}(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{h}\vec{r}) d^3r \cdot \int \rho_{dual}(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{h}\vec{r}) d^3r\right] \\
= \; & \mathcal{F}^{-1} \int \rho_{approx}(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{h}\vec{r}) d^3r * \mathcal{F}^{-1} \int \rho_{dual}(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{h}\vec{r}) d^3r \\
= \; & \rho_{approx}(\vec{r}) * \rho_{approx}(2\vec{r_o} - \vec{r}) \\
= \; & P(\vec{r})
\end{aligned}
$$

Dies ist die bekannte, in Gleichung 5.13 eingeführte, Pattersonfunktion. Ist der Selbstinterferenzterm in einem gemessenen Hologramm also aufgrund von weitreichender Periodizität nicht zu vernachlässigen, ist der eigentlichen Elektronendichte ein Beitrag überlagert, der der Pattersonfuktion der Struktur, also der Faltung der Elektronendichte mit ihrem am Ursprung gespiegelten Gegenstück entspricht. In einfachen Fällen, wie z.B. in einem kubisch primitiven oder innenzentrierten Gitter entspricht diese wieder der Struktur selbst.

Um eine Aussage darüber machen zu können, wie groß der Beitrag des Selbstinterferenzterms verglichen mit dem Beitrag des eigentlichen Hologramms ist, stellt man sich einen perfekten Kristall(block) von N×N×N Elementarzellen mit je einem Atom vor. Der Beitrag des Hologramms wächst, wie zu erwarten war, linear mit der Anzahl der Atome, während im Falle einer erfüllten Braggbedingung die Fluoreszenz jedes Atoms kohärent an N-1 Atomen gestreut. Vernachlässigt man eine Abschwächung der Welle, wächst dieser Beitrag also zumindest mit N(N-1).

Hier zeigen sich die Grenzen des holographischen Ansatzes, der eine Vergrößerung des Meßsignals nur dann zuläßt, wenn die das Hologramm erzeugenden Fluoreszenzatome und ihre Umgebungen zwar ausgerichtet sind, aber keine translative Ordnung zueinander haben.

6.2 Ein Algorithmus in der Holographie

An diesem Punkt stellt sich die Frage, ob die Verwendung eines Algorithmus' bei den Problemen, die durch das Vorhandensein von Symmetrie in der Probe auftreten, Abhilfe schaffen könnte. Dies ist prinzipiell möglich, da die Streuung der Fluoreszenzstrahlung hinreichend genau zu beschreiben ist. Als Problem in der Auswertung eines so gemessenen Hologramms erweist sich häufig ein nicht zu vernachlässigender Selbstinterferenzterm der Objektwelle. Im Falle einer Periodizität über weitere Bereiche kommt es verstärkt zum Auftreten von Kossellinien. Diese spiegeln die Erfüllung einer Braggbedingung wider, was im Widerspruch zur Annahme einer 'kleinen' Objektwelle steht. Dies wurde auch in [39] diskutiert. Diese Kossellinien sind jedoch mit Kenntnis der atomaren Anordnung zu berechnen. Das deutet darauf hin, daß es sinnvoll sein könnte, die atomare Anordnung in einem iterativen Prozeß zu bestimmen, wobei in jedem Schritt die neu gefundenen 'Atome' zum bekannten Anteil gerechnet werden, wie dies in EDEN durch die äußere Schleife geschieht. Im Folgenden wird der Aufbau eines solchen möglichen Algorithmus' kurz beschrieben.

- Ein wesentlicher Unterschied zwischen der atomar auflösenden Röntgenholographie und dem EDEN zugrunde liegenden Ansatz liegt im Datenformat. Der Vorteil bei der Verwendung von Beugungsvektoren liegt in der Möglichkeit, eine schnelle Fouriertransformation zu verwenden. Eine Umwandlung der Daten, d.h. der Übergang in ein anderes Koordinatensystem (d.h. eine andere Meßgeometrie $\vec{k}$ statt $\vec{h}$) kann problemlos vorgenommen werden. Die die Streuung beschreibenden Gleichungen lassen sich ebenso aufstellen und haben die gleiche Form.
- Im Gegensatz zum Vorgehen in der atomar auflösenden Röntgenholographie berücksichtigt man nun die Periodizität durch Festlegung einer Elementarzelle. Diese kann auch größer sein als die tatsächliche Elementarzelle des Kristalls.
- Mit der Wahl dieser Elementarzelle sind die Kristallachsen festgelegt und damit eine eindeutige Beziehung zwischen dem kristallographischen und dem physikalischen Koordinatensystem ($\vec{h}$ und $\vec{k}$) hergestellt. Gitterparameter und gegebenenfalls Symmetrie sind ebenfalls bekannt.
- Das Emitteratom sollte im Zentrum einer Elementarzelle plaziert werden. Die Symmetrie der Umgebung entspricht dann nicht unbedingt der Symmetrie des Kristalls, sondern der Symmetrie der Punktlage des Emitteratoms. Die Möglichkeit, daß sich Atome der gleichen Sorte verschiedene Punktlagen einnehmen, soll hier nicht diskutiert werden.
- Mittels einer Rücktransformation können die Positionen nächster Nachbarn bestimmt werden und diese, erweitert mit Kenntnis der Symmetrie, als erste Annahme für die Struktur dienen. Es ist dabei ausreichend, die Ladungsdichte einer Elementarzelle zu rekonstruieren.
- Aus der Struktur dieser Elementarzelle ist es möglich, das Streubild zu berechnen. Dabei muß die Anzahl der Elementarzellen festgelegt werden, die zur Streuung beitragen. Dieser Schritt ist vergleichbar mit der Erfüllung von Realraumrandbedingungen und dient als Startwert für die nächste Iteration.
- Es könnte vielversprechend sein, die Differenz zwischen aus dem Model be-

rechneten Streubild und dem gemessenen zu berechnen und wieder zu transformieren. Dies entspricht in etwa dem Vorgehen einer Differenz-Fouriersynthese und kann dazu dienen, daß Model schrittweise zu verbessern.
- Von besonderer Bedeutung ist es, eine Diskrepanzfunktion zu verfeinern um unanfällig gegenüber fehlender Information zu sein.

Es muß jedoch die Frage gestellt werden, ob ein Algorithmus an dieser Stelle wünschenswert sein kann oder ob die atomar auflösende Röntgenholographie nicht einfach als eine ideale Methode zur Untersuchung nichtperiodischer Objekte zu betrachten ist. Die Verwendung eines Algorithmus widerspricht dem Prinzip der Holographie, das gerade auf der Erhaltung der Phaseninformation und nicht auf deren Wiederfinden basiert. Dies setzt jedoch wie, oben diskutiert, die Vernachlässigung des Selbstinterferenzterms der Objektwelle voraus, was in einem Kristall nicht gegeben ist.

Die Möglichkeiten der atomar auflösenden Röntgenholographie liegen in der Rekonstruktion von Objekten mit kontinuierlichem Streubild. Die Methode ist auf Kristalle kaum zu übertragen. Sie stellt keine Konkurrenz zu den Methoden der Kristallstrukturbestimmung dar, sondern ist vielmehr als komplementär zu betrachten. Wann immer in einer Probe eine Periodizität zu beobachten ist, kann es nur sinnvoll sein, diese auch zu berücksichtigen. Ein Schritt zur Verbindung dieser Methoden wurde daher mit dem Ansatz von A. Szöke gemacht. Dennoch sind Gedanken über die mögliche Verwendung eines Algorithmus nicht überfüssig, sondern eröffnen Möglichkeiten, zusätzliche Informationen in die Rekonstruktion einfließen zu lassen und eine optimale Lösung zu finden.

Kapitel 7

EDEN im Praxistest

7.1 Erste Tests an einem simulierten Datensatz

Wie bereits von Szöke in [3] hervorgehoben wird, ist das zu lösende Gleichungssystem im allgemeinen nicht eindeutig lösbar. Aus dem prinzipiellen Mangel an in den gemessenen Streuintensitäten verfügbarer Information (vgl. [11], auch Kap. 4) ergeben sich zwei Quellen von Unsicherheiten, die als komplementär zueinander betrachtet werden können.

Eine Ursache dafür liegt in den Meßfehlern der Daten. Es kann nicht nach *der* Lösung des Gleichungssystems gesucht werden, sondern nach der bestmöglichen Lösung. Zu diesem Zweck wurde in EDEN eine Diskrepanzfunktion, wie sie aus der Kristallographie bekannt ist, eingeführt. Sie berücksichtigt vor allem mögliche Meßfehler in den Streuamplituden, also Variationen im reziproken Raum. Um einen Eindruck von der Stabilität des Algorithmus zu erhalten, ist es sinnvoll, diese 'Meßfehler' künstlich zu variieren und mit diesem Datensatz eine Lösung zu finden. Dabei sollte nicht nur die Konvergenz beobachtet werden (als ein Maß für die Konvergenz gilt der R-Faktor), sondern auch die gefundene Lösung mit der uns genau bekannten Modellstruktur verglichen werden.

Eine zweite Quelle für Unsicherheiten ist eine unzureichend definierte (ill-conditioned) Matrix. Praktisch bedeutet dies, daß die Unbestimmtheit des Gleichungssystems in manchen Dimensionen zu einer ebensolchen Unbestimmtheit in definierten Punkten des reziproken Raumes (d.h. hier des Realraumes) führt. In anderen Worten: Die Unbestimmtheit einer Fourierkomponente führt zu einer Unbestimmtheit der durch diese Fourierkomponente stark beeinflußten Punkte im Realraum. Stellt man sich dies im Bild einer Fourierzerlegung vor, bedeutet eine nicht durch eine Randbedingung festgelegte Fourierkomponente eine beliebig wählbare Amplitude für eine bestimmte Frequenz. Das Vorhandensein solcher Fourierkomponenten führt jedoch, wie weiter unten gezeigt wird, nicht dazu, daß keine Lösung gefunden werden kann. Vielmehr entsteht daraus eine 'Beliebigkeit' der Lösung an definierten Punkten - die so entstehenden Strukturen können als Artefakte bezeichnet werden. Deren Einfluß auf die gefundene Lösung kann durch eine Variation der Referenzstruktur beobachtet werden. Dieses 'Perturbing' wurde von Szöke bereits in [40] verwendet. Die sich daraus ergebende Möglichkeit zur Unterdrückung von Artefakten wird in Kap. 7.4 noch ausführlich dargestellt.

Um einen ersten Eindruck von der Zuverlässigkeit der in EDEN verwandten Lösungsfindung zu erhalten und damit die Möglichkeit der Anwendung auf gemessene Daten abzuschätzen, wurde ein berechneter Datensatz künst-

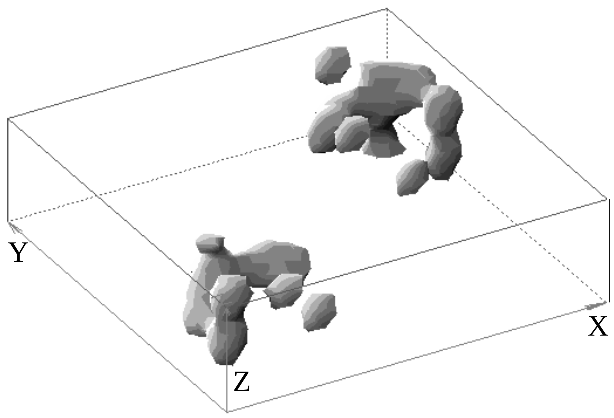


Abbildung 7.1: Die Elementarzelle des für erste Tests verwendeten 'Toy-molecule' enthält 20 Kohlenstoffatome. Der Abschneidewert der Darstellung liegt bei ca. 0,047 el/Å^3, das entspricht etwa 50 % des Maximalwertes.

lich mit Rauschen versehen. Dazu wurde der im Installationspaket von EDEN mitgelieferte Datensatz eines 'Toy-molecule' verwendet. Die Struktur ist in Abb. 7.1 dargestellt. Sie enthält bei einer Raumgruppe von P21 20 Kohlenstoff Atome in der 40×40×10 Å großen Elementarzelle. Dies entspricht einem Lösungsgitter von 16×16×4 (bc) bei einer angestrebten Auflösung von 4 Å (INPUT-RES). Gegenüber den sich daraus ergebenden 1024 Unbekannten stehen 1982 Streuamplituden zur Verfügung. Das System ist also deutlich überbestimmt. Die Lösung dieses Problems wird mit EDEN gefunden mit einem R-Faktor von R=0,01315 %. Die Gesamtzahl der Elektronen wurde mit 120 korrekt bestimmt. Da es sich um einen berechneten Datensatz handelt, wurden keine Standardabweichungen der einzelnen Reflexe zur Gewichtung benutzt.

Diese Daten werden mit einem statistischen Rauschen versehen, wobei die prozentuale Abweichung gaußverteilt ist, nach der Formel:

$$|F_H|_{rausch} = |F_H| \cdot \left[\frac{noise}{100} \cdot p \right] \tag{7.1}$$

noise ist dabei eine gleichverteilte Zufallsgröße mit 0< *noise* <1. Die Werte weichen um einen zufälligen Prozentsatz von maximal p % nach oben von den theoretischen Werten ab.

Variiert man den Grad der Störung beispielsweise zwischen 1% und 50% und vergleicht die aus diesen Datensätzen rekonstruierten Lösungen, findet man in allen Fällen eine eindeutige Konvergenz. Die Lösung ist auch in allen Fällen korrekt, wobei jedoch der R-Faktor ebenso wie der ermittelte Wert für F_0 mit größer werdender Störung zunimmt. Anzumerken ist jedoch auch, daß es sich um eine höchst einfache Struktur handelt, die dazu noch sehr gut bestimmt ist.

Abb. 7.2 stellt die Ergebnisse für einen Datensatz mit dem stärksten hier verwendeten Rauschen (p=50) zusammen. Trotz der zum Teil erheblichen Störung der Streuamplituden ist die so gefundene Struktur kaum von der aus dem ungestörten Datensatz gefundenen zu unterscheiden. Es werden, bedingt durch die Art des Rauschens, gut 10 % mehr Elektronen gefunden. Diese zusätzliche Elektronendichte verteilt sich, wie die Differenzbildung zeigt, vorrangig in den leeren Bereichen der Elementarzelle. Dies wird besonders deutlich, wenn man einen beliebigen Schnitt durch die Elektronendichte, wie er in Abb. 7.2 c) und d) gezeigt ist, betrachtet. Am Ort eines Atoms der Struktur wird nahezu keine zusätzliche Elektronendichte gefunden, sie trägt zum Untergrund bei.

In Tabelle 7.1 sind die Ergebnisse dieses Vergleichs zusammengefaßt. Die Werte des R-Faktors sind in allen Fällen sehr zufriedenstellend in Anbetracht der eingebrachten Störung, die Gesamtzahl der Elektronen variiert leicht, was zu erwarten war. Ein gleichartiger Test kann auch für eine Störung durch normalverteiltes Rauschen durchgeführt werden. Die Werteverteilung der Zufallsgröße *noise* hat dann eine Standardabweichung von 1, die Daten werden ebenfalls nach Gleichung 7.1 berechnet. Die $|F_H|$ weichen dann zu größeren und kleineren Werten ab, wobei jedoch die Streuamplituden negativ werden können, was jedoch physikalisch nicht sinnvoll ist. Setzt man diese Werte künstlich auf 0, ergibt sich auch für p=20 ein ebenso zufriedenstellendes Ergebnis (vgl. Tab. 7.1).

Als Ergebnis dieses Tests läßt sich eine große Stabilität EDENs bei der Bearbeitung von mit statistischem Rauschen behafteten Daten feststellen. Es zeigen sich auch bei stark durch Rauschen gestörten Datensätze keine Anzeichen dafür, daß EDEN möglicherweise gegen eine falsche Lösung konvergiert, sofern nur genügend Information vorhanden ist. Die hier künstlich eingeführten Störungen liegen über den in einem Experiment zu erwartenden.

7.2 Der Einfluß fehlender Information

Um den Einfluß fehlender Information auf die Lösung zu testen, wird auch hier das bereits beschriebene ‘Toy-molecule’ verwendet. Diese Art von Test

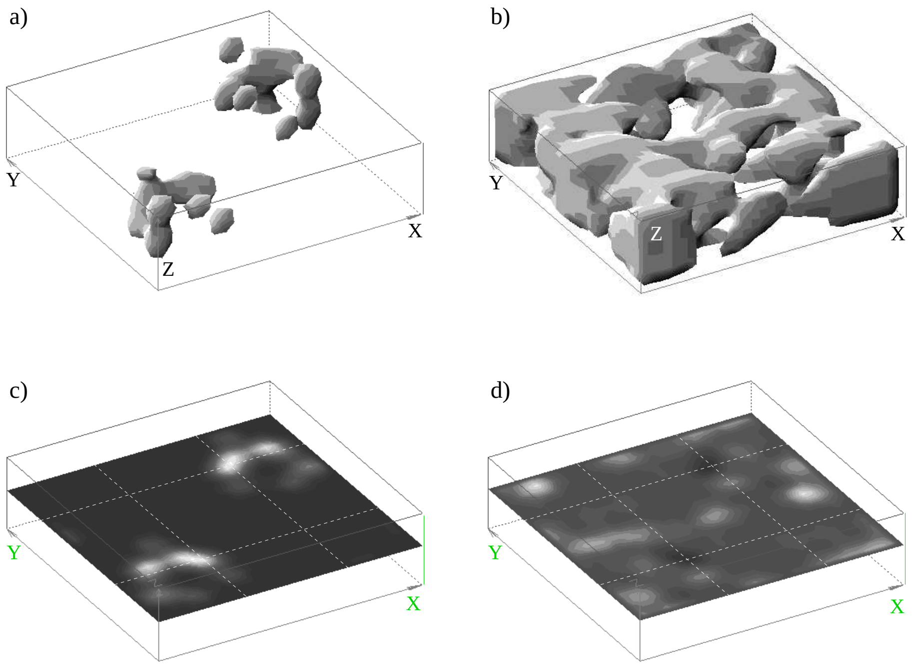


Abbildung 7.2: a) Das mit EDEN gefundene Ergebnis nach dem Addieren von statistisch gleichverteiltem Rauschen mit p=50 %. Der Abschneidewert bei dieser Darstellung liegt bei 0,045 el/Å^3 (ca. 50 % des Maximums). Es ist kein wesentlicher Unterschied zur korrekten Struktur (Abb. 7.1 zu erkennen. b) Die Differenz zwischen der links gezeigten und der Modellstruktur. Die Werte in dieser Differenz sind etwa um eine Größenordnung kleiner als in (a) (ca. 10 %), der Abschneidewert liegt bei 50 % des Maximalwertes. Die durch das Aufaddieren von Rauschen zusätzlich gefundene Elektronendichte verteilt sich in den leeren Bereichen der Elementarzelle. c) und d) zeigen jeweils einen Schnitt durch die gefundene Struktur und die Differenz. Die Farbskala ist willkürlich und linear, helle Bereiche bezeichnen eine hohe Elektronendichte.

kann durchaus von praktischem Nutzen sein, wenn z.B. Reflexe systematisch nicht gemessen werden konnten oder in der Rekonstruktion aus anderen Gründen vernachlässigt werden müssen. Das kann insbesondere dann der Fall sein, wenn Extinktion (vgl. Anhang A) eine Rolle spielt, die insbesondere starke Reflexe beeinträchtigt. Es kann dann notwendig sein, diese Reflexe völlig zu entfernen. Ein anderer Fall ist die Begrenztheit des Datensatzes im k-Raum, d.h. es gibt eine obere Grenze gemessener (hkl), die i.allg. unter der durch die Auflösungsgrenze $\lambda/2$ liegen wird. Der dritte mögliche Fall ist eine systematische Abwesenheit einer ganzen Klasse von Reflexen, die etwa aus technischen Gründen nicht vermessen werden können. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein solcher Fall eintritt, ist jedoch gering.

Zunächst wurden aus dem ungestörten Datensatz die starken Reflexe entfernt. Eliminiert man alle Reflexe mit einer Amplitude von $|F_H|$ $\geq$20 (das entspricht $1/6\,F_0$ oder den 12 stärksten der 1982 Reflexe), läßt sich die Struktur trotzdem problemlos rekonstruieren. Der sich dabei ergebende R-Faktor liegt mit R=0,016 % nur wenig über dem des vollständigen Datensatzes. Fährt man mit der Entfernung starker Reflexe fort, steigt der R-Faktor bald rapide an. So kann man nach der Entfernung der 48 stärksten Reflexe mit Amplituden $|F_H| \geq 10$ (entsprechend $1/12\,F_0$) auch nicht mehr von einer korrekt rekonstruierten Struktur sprechen, was der R-Faktor von R=19% auch belegt. Dies ist verständlich, denn die stärksten Reflexe eines Datensatzes gehören zu kleinen Beugungsvektoren, bzw. im Fall verschiedener Atome in der Elementarzelle zu den am stärksten zur Streuung beitragenden. Kleine Beugungsvektoren jedoch enthalten die Information über große Strukturen im Realraum und sind unverzichtbar zur vollständigen Beschreibung der Struktur.

Betrachtet man die so erhaltenen Lösungen und vergleicht sie mit der aus dem vollständigen Datensatz bestimmten, so erkennt man die Tendenz einer gleichmäßig in der Elementarzelle verteilten Elektronendichte. Sie ist vergleichbar mit der in Abb. 7.2, rechts gezeigten. Es werden auch bei der so erhaltenen Lösung keine Maxima - mit Ausnahme der im Modell bereits vorhandenen - ausgebildet.

Das Ergebnis dieses Tests unterstreicht die Notwendigkeit, einen wenn auch nicht notwendigerweise vollständigen, so doch gleichmäßig im K-Raum verteilten Satz an Information zur Verfügung zu stellen. Es ist allerdings für praktische Anwendungen nicht zu erwarten, daß ein so großer Anteil an Daten entfernt werden muß oder nicht gemessen werden kann.

Ein deutlich anderes Bild ergibt sich, wenn man dagegen systematisch Reflexe großer (hkl) eliminiert. Es ist in der Tat zu erwarten, daß deren Einfluß auf die Lösung gering ist, da diese Fourierkomponenten Information über kleine Strukturen enthalten. Ein solches Vorgehen, bei dem das System auch

Art der Störung	p	*Iterationen*	R	$\|F_0\|$
ungest. Datens.	0	128	0,0132 %	120,0
$noise$(uniform)	50	133	10,45 %	136,9
$noise$(uniform)	20	132	4,9 %	120,0
$noise$(uniform)	10	152	2,03 %	125,8
$noise$(uniform)	5	151	1,13 %	121,2
$noise$(uniform)	1	202	0,18 %	120,4
$noise$(normal)	20	118	13,7 %	122,2
$noise$(normal)	5	193	3,8 %	125,3
$noise$(normal)	1	184	0,9 %	120,6
$|F_H| \geq$20 entf.	-	-	0,016 %	-
$|F_H| \geq$10 entf.	-	-	19 %	-
$h^2 + k^2 + l^2 \geq$100 entf.	-	-	0,0123 %	-
(h00), (0k0), (00l) entf.	-	-	0,0136 %	-
zus. (hk0) entf.	-	-	0,025 %	-

Tabelle 7.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Kapitel 7.1 und 7.2.

zunehmend unterbestimmt ist, beeinträchtigt die Lösung nicht so sehr, wie das Entfernen starker Reflexe aus dem Datensatz. So wurden z.B. alle Reflexe mit einem $h^2 + k^2 + l^2 \geq 100$ entfernt. Es verbleiben 980 Reflexe, die 1024 Gleichungen gegenüber stehen. Obwohl dieses System bereits unterbestimmt ist, zeigt sich keine Beeinträchtigung der Lösung, die mit R=0,0123 % perfekt gefunden wurde. Es wird sich auch in den nächsten Kapiteln noch zeigen, daß EDEN hervorragend in der Lage ist, auch mit zum Teil stark unterbestimmten Systemen umzugehen. Dies wird begünstigt durch eine hohe Symmetrie des Kristalls, die die Menge der möglichen Lösungen stark einschränkt sowie eine starke Referenzwelle der nur eine kleine Objektwelle gegenübersteht.

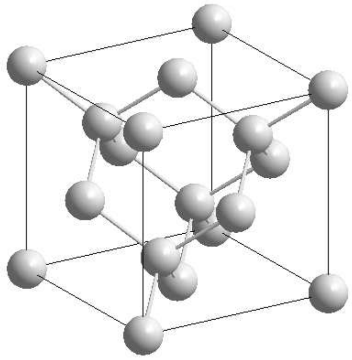
Aus dem gleichen Datensatz wurde außerdem eine ganze Zone von Reflexen entfernt, indem man zunächst alle (h00), (0k0) und (00l) Reflexe später auch die (hk0) Reflexe entfernte. In beiden Fällen zeigte sich keine Beeinträchtigung der Lösung, die Struktur wurde mit R=0,0136 % bzw. R=0,025 % problemlos gefunden. Es zeigt sich hier also, daß auf Reflexe großer Beugungsvektoren, die Information über kleine Strukturen im Realraum enthalten, eher verzichtet werden kann, als auf Reflexe kleiner Beugungsvektoren. Dazu nimmt man jedoch eine Verminderung der Auflösung in Kauf.

7.3 Simulierte Daten: Silizium

Silizium gehört mit seiner Raumgruppe Fd$\bar{3}$m zu den hoch symmetrischen Kristallen. Die 8 Atome der Elementarzelle liegen auf der Punktlage 8a, was der Position höchstmöglicher Symmetrie entspricht. Demgegenüber besitzt die allgemeine Punktlage eine Multiplizität von 192. Die Gitterkonstante beträgt nur 5,431 Å. Die Position der Atome wird also stark von der Kristallsymmetrie bestimmt. Mit anderen Worten: bedingt durch die Vielzahl von Symmetrieelementen gibt es nur zwei Möglichkeiten, genau acht Atome in der Elementarzelle zu plazieren. Tests mit diesem Datensatz sollten vor allem dazu dienen, weiter mit dem Programm vertraut zu werden. Darüber hinaus läßt sich hier auch eindrucksvoll demonstrieren, wie wertvoll die Zusatzinformation der Symmetrie ist. Es wurden zu diesem Zweck einige zusätzliche Programme entworfen, die auch im weiteren benutzt werden.

Zunächst wurde ein Modelldatensatz mit Streuamplituden und Phasen, sowie ein ‘gemessener’ Datensatz mit Streuamplituden und zugehörigen Standardabweichungen erzeugt. Die Atomformfaktoren wurden gemäß der in den International Tables for Crystallographie [41] angegebenen Approximationsformel (näheres dazu siehe auch Anhang A) berechnet, die Atome gemäß ihrer Punktlagen in der Elementarzelle plaziert. Bei der Berechnung des Modelldatensatzes ist unbedingt die korrekte Wahl des Ursprungs zu beachten. Das scheint zunächst nicht offensichtlich, denn die Streuamplituden sind selbstverständlich unabhängig von der Wahl des Ursprungs, der prinzipiell immer frei wählbar ist. Die Phasen der Strukturfaktoren sind jedoch von der Wahl des Ursprungs abhängig, und es darf nicht vergessen werden, daß mit der Festlegung der Raumgruppe der Ursprung für EDEN bereits gewählt ist. Anders ausgedrückt: die Symmetrieoperationen, die in EDEN auf Datensatz und Lösung angewandt werden, beziehen sich immer auf einen Ursprung, mit dem auch die Phasen des Modelldatensatzes konsistent sein müssen. Das kann insbesondere dann zu Problemen führen, wenn auch in den International Tables zwei mögliche Ursprungswahlen angeboten werden, wie dies auch bei der Raumgruppe Fd$\bar{3}$m der Fall ist. Soweit bekannt, ist in EDEN immer die zuerst angeführte Wahl verwendet worden. Demnach sind die Positionen für Si-Atome 8a (0,0,0), wobei der Ursprung in einem Atom, entsprechend (-1/8,-1/8,-1/8) vom Inversionszentrum ($\bar{3}$m), gewählt wird.

Silizium erweist sich damit für Tests, wie sie im vorigen Kapitel durchgeführt wurden, als wenig prädestiniert, da sich alle Atomlagen aus den Symmetrieoperationen ergeben und die sinnvolle Wahl einer Teilstruktur als Referenzmodell so nicht möglich ist. Es zeigte sich jedoch, daß es möglich ist, die Si-Struktur mit EDEN *ohne* ein Startmodell zu lösen. Eine leere Elementarzelle als Referenz bedeutet eine nicht vorhandene Referenzwelle, d.h.



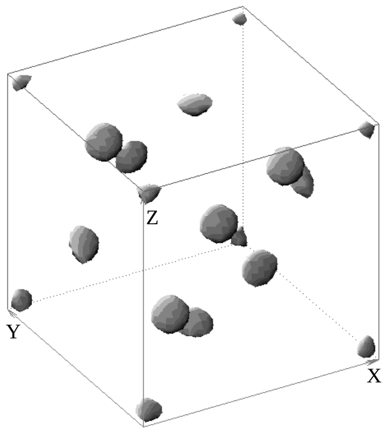


Abbildung 7.3: Links: Die Silizium-Struktur in schematischer Darstellung. Sie besteht aus zwei fcc-Gitter, die um 1/4 der Raumdiagonalen gegeneinander verschoben sind. Rechts: Die Silizium-Struktur, wie sie mit EDEN gefunden wurde, in dreidimensionaler Darstellung. Der Abschneidewert der Darstellung liegt bei 10 el/Å^3, entsprechend ca. 10 % des Maximums.

die Struktur wird nur mit Kenntnis der Raumgruppe aus den $|O|^2$ Termen gelöst. Die angestrebte Auflösung betrug hier 0,4 Å (INPUT-RES), das entspricht einem Lösungsgitter von 20×20×20 Punkten bc in der Elementarzelle. Es stand ein berechneter Datensatz mit Streuamplituden zur Verfügung.

Es ergibt sich ein R-Faktor von R=1,6 %. Die Struktur ist in Abb. 7.3 noch einmal gezeigt. Außerdem dargestellt ist in Abb. 7.4 auch ein Vergleich der vorgegebenen Streuamplituden mit den aus der mit EDEN gefundenen Lösung berechneten. Die Abweichung ist vor allem im Bereich großer (hkl) zu finden. Ein Grund dafür ist die nicht exakt übereinstimmende Auflösung von Datensatz und Lösungsgitter, was auch den relativ großen R-Faktor erklärt. Die Gesamtzahl der Elektronen in jedem der Maxima entspricht mit 14,02 einem Silizium-Atom, der Untergrund in den leeren Teilen der Elementarzelle ist deutlich kleiner als 0,05 el/Å^3.

Aus den Erfahrungen mit den Auswirkungen fehlender Information ergibt sich die Frage, wie viele Elektronen in einem Atom zu finden sind und welcher Anteil sich als Untergrund gleichmäßig in den leeren Teilen der Elementarzelle verteilt. Durch diese gesamte Elektronenzahl sind Atome voneinander zu unterscheiden und auch mögliche verschieden besetzte Positionen zu identifizieren. Das 'Zählen' der Elektronen eines Atoms ist relativ einfach, da durch die absoluten Werte auf die die Streuamplituden normiert werden auch die Lösung als absolute Elektronenzahl pro Å^3 vorliegt. Die einfachste Herange-

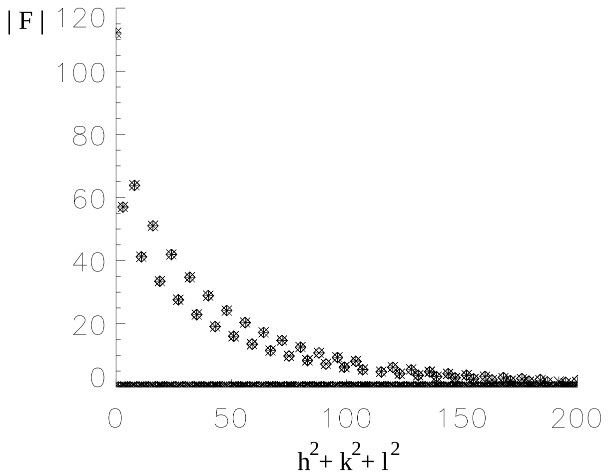


Abbildung 7.4: Die simulierten Streuamplituden eines Si-Kristalls, aus denen die Struktur, wie in Abb. 7.3 dargestellt, bestimmt wurde. Die Struktur wurde ohne Referenzwelle, d.h. alleine aus den $|O|^2$-Termen bestimmt. Quadrate bezeichnen die "gemessenen" Daten, Sterne die von EDEN gefundenen.

hensweise ist dabei die Identifizierung des Maximums als Position des Atoms und das Aufsummieren aller Werte (n_p, vgl. Kap. 2) in einem frei zu wählenden Radius um diesen Punkt. Eine solche Routine 'COUNT' ist auch in EDEN vorgesehen. Die Handhabung ist jedoch nicht ganz einfach, und es ist leicht möglich, etwaigen Untergrund ebenso wie Ausläufer benachbarter Atome (je nach Auflösung) in der Zählung zu berücksichtigen. Um dies zu vermeiden, wurde ein Programm entwickelt, daß die Elektronen eines einzelnen Atoms zählt. Dazu wird an die gefundene Elektronendichteverteilung in einem bestimmten Volumenelement um das Maximum herum eine dreidimensionale Gaußfunktion mit konstantem Untergrund angepaßt. Dieser Untergrund wird dann beim Aufaddieren der n_p abgezogen. Eine Voraussetzung für ein solches Vorgehen ist eine hinreichend symmetrische Elektronendichteverteilung und deutlich voneinander getrennte Atompositionen. Es zeigte sich, daß eine genügend hohe Auflösung die wichtigste Voraussetzung für einen Erfolg dieses Ansatzes ist. Die Zahl der zur Verfügung stehenden Punkte in jeder Dimension sollte größer sein die Zahl der Parameter (hier acht). Im weiteren wird meist dieses selbst entwickelte Programm zur Bestimmung der Elektronenzahlen eines Atoms genutzt und mit der Funktion 'COUNT' aus EDEN verifiziert.

7.4 Ein gemessener Datensatz: Cuprit Cu_2O

Cuprit (Cu_2O) kristallisiert in der Raumgruppe Pn$\bar{3}m$ und hat eine Gitterkonstante von 4,27 Å. Es finden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Dabei bildet Kupfer ein fcc-Gitter, Sauerstoff ein bcc-Gitter, dessen Ursprung um 1/4 der Raumdiagonalen gegen den des Cu-Gitters verschoben ist.

Dieser einfache Kristall ist als Modellbeispiel für das Verständnis von Metalloxidbindungen in den letzten Jahren Objekt intensiver Studien gewesen. Eine Vielzahl von Veröffentlichungen beschäftigen sich mit der räumlichen Elektronendichteverteilung in der Cu-O-Bindung. Der hier verwendete Datensatz von Cuprit (Cu_2O) wurde von Lipmann [42] am HASYLAB aufgenommen. Die Messung diente ursprünglich eher als Test für einen neuen Experimentaufbau denn zum genauen Studium der Elektronendichteverteilung. Diese wurde durch eine Multipolverfeinerung bestimmt. Dieser Ansatz unterscheidet sich von den in Kap. 5 beschriebenen Methoden im Wesentlichen durch die Wahl der Parameter. Die Elektronendichteverteilung wird durch eine Multipolentwicklung beschrieben, wobei deren Koeffizienten hier für die radialen Komponenten, Quadrupol-Term, Oktopol-Term sowie Hexdecapol-Term als Parameter der Verfeinerung bestimmt werden. Der Datensatz ist von ausgezeichneter Qualität und im Internet verfügbar[1]. Gemessen wurde der Datensatz an der Strahlführung BW5 bei einer Energie von 100 keV. Diese hohe Energie erlaubt es zunächst auch Einflüsse von Extinktion zu vernachlässigen. Der Datensatz ist, bedingt durch den mit der Messung verfolgten Zweck, relativ klein und enthält 152 Streuamplituden. Die Daten kommen den theoretisch berechneten sehr nahe - was auch ein direkter Vergleich zeigt - und sind bestens geeignet, um neben der Funktionsfähigkeit von EDEN an gemessenen Daten auch die Auswirkungen verschieden gewählter Auflösungen zu studieren.

In diesem Kapitel soll nun zunächst aufgezeigt werden, was bei der Bearbeitung von Daten dieser Art zu beachten ist. Im Rahmen dieser Untersuchung werden die für verschiedene Auflösungen gefundenen Lösungen verglichen. Dies dient dazu, die Effekte zu illustrieren, die durch eine zu hoch bzw. zu niedrig gewählte Auflösung auftreten. Aus diesen Erfahrungen wurden dann für beide Fälle Lösungsansätze entwickelt, die dies Mißverhältnis zwar nicht aufheben, wohl aber dessen Auswirkungen bis zu einem gewissen Grade unterdrücken können.

Bei der Behandlung gemessener Daten ist es nun von Bedeutung, die Auflösung des Datensatzes anzupassen, während diese bei berechneten Daten

[1] `www-hasylab.desy.de/science/groups/schneider_group/ecds/ecds.html`

durch einen passend gewählten Debye-Waller-Faktor selbst bestimmt werden konnte. Zunächst mußte ein Programm entwickelt werden, das die Auflösung von gemessenen Daten an das gewählte Lösungsgitter anpaßt. Das für diesen Zweck in EDEN enthaltene Programm APODIZE (vgl. Anhang C) muß dabei ersetzt werden, da es für diesen Datensatz keine Lösung findet. Das ist auch einsichtig, denn die Funktion von APODIZE beruht auf der Annahme, daß in den gemessenen Streuamplituden die Wilsonstatistik (vgl. Anhang A) Gültigkeit hat. Dies ist für hoch symmetrische Kristalle mit wenigen Atomlagen in der Elementarzelle nicht erfüllt. Zur Anpassung der Auflösung in solchen Datensätzen wurde daher ein Programm entwickelt, daß einen anderen Ansatz verwendet. Zur Bestimmung der Auflösung wird eine Funktion der Form:

$$D(x) = a_1 e^{-b_1 x} + a_2 e^{-b_2 x} \quad \text{mit} \quad x = h^2 + k^2 + l^2 \tag{7.2}$$

an die maximalen Werte der Streuamplituden angepaßt. Diese Vorgehensweise beruht auf zwei Überlegungen.
1.) Bei hoch symmetrischen Kristallen und kleiner Gitterkonstante und Kristallen hoher Qualität ist es möglich, Daten mit hoher Auflösung zu messen. Eine räumliche Auflösung von z.B. 0,05 Å (entsprechend ca. $\frac{\sin\theta}{\lambda}$=20 Å^{-1}) ist hinreichend, um auch feinere Strukturen als die Positionen von Atomen aufzulösen, so z.B. Rumpfelektronen von Strukturen der Bindungselektronen zu unterscheiden. Die Näherung eines punktförmigen Atoms mit einer gewissen 'Schwingungsamplitude', wie dies durch einen atomar spezifischen Debye-Waller-Faktor beschrieben wird, ist nicht mehr ausreichend. Stattdessen sollte es eine bessere Annahme sein, das Atom als Summe von zwei Elektronendichteverteilungen im Realraum zu beschreiben, die eine unterschiedliche Verteilung haben, die Rumpfelektronen und die Elektronen der äußeren Schale(n). Während die Rumpfelektronen in voll besetzten Schalen eine sehr lokalisierte Verteilung haben, sind die Bindungselektronen in einem weiteren Bereich zu finden (vgl. auch Anhang A). Eine Summe zweier Verteilungen unterschiedlicher Ausdehnung im Realraum ist gleichbedeutend mit einer Summe zweier unterschiedlicher Verteilungen im reziproken Raum. Nähert man diese Verteilung durch Gaußverteilungen im Realraum an, läßt sich diese im reziproken Raum durch eine Verteilung wie in Gleichung 7.2 beschreiben. In der Wilsondarstellung findet man zwei unterschiedliche Steigungen.
2.) Bedingt durch die hohe Symmetrie und die wenigen Atomlagen nimmt der Gitterfaktor (siehe Anhang A) nur wenige, diskrete Werte an. Diese Werte des Gitterfaktors wiederholen sich wegen der kleinen Gitterkonstanten im Vergleich zur Wellenlänge mehrfach bei Reflexen höherer Ordnung, wobei

die jeweils zu einem Gitterfaktor gehörenden Streuamplituden einen Verlauf nehmen, der im wesentlichen durch die Auflösung des Datensatzes bestimmt wird. In Datensätzen derartiger Kristalle sind die einzelnen 'Zweige' meist deutlich voneinander zu unterscheiden, wie dies beispielsweise in den Abb. 7.3 zu erkennen ist. Es ist daher relativ einfach möglich, den Zweig maximaler Gitterfaktoren zu identifizieren. An diese Werte wird die Funktion aus Gleichung 7.2 angepaßt. Aus dieser Anpassung ergeben sich zwei Werte für die Steigung. Dabei entspricht die größere Steigung dem Verlauf der Funktion bei kleinen Beugungsvektoren, die kleinere Steigung der bei großen Beugungsvektoren. Letztere entspricht großen Werten von $h^2 + k^2 + l^2$ und wird mit der in EDEN gewählten Auflösung verglichen, um den Datensatz an das Lösungsgitter anzupassen.

Gerade für das hier beschriebene Vorgehen ist dieser Datensatz hervorragend geeignet wegen seiner einfachen Struktur und den sehr exakt gemessenen, hochauflösenden Daten, die, wie in [42] gezeigt, eine Auflösung feiner Strukturen erlauben. Das gleiche mit EDEN erreichen zu wollen, ist dabei jedoch nicht angestrebt und ein vergleichbares Ergebnis ist auch nicht zu erwarten, da die Anzahl der gemessenen Reflexe gering ist und ein Gleichungssystem, das in der Lage wäre, eine vergleichbare Auflösung zu liefern, stark unterbestimmt ist. Es wird im nächsten Kapitel ausführlich beschrieben, in wie weit es möglich ist, diese feineren Strukturen dennoch aufzulösen.

Zur Lösung wird der Datensatz auf eine absolute Skala normiert, was keine Schwierigkeiten bereitet, da Zusammensetzung und Struktur exakt bekannt sind. Als angestrebte Auflösung wird zunächst 0,38 Å (INPUT-RES) gewählt, was einem Lösungsgitter von 16×16×16 bc entspricht. Die Auflösung der gemessenen Daten wurde so angepaßt, das dies im Realraum einer Faltung mit einer Gaußfunktion der Breite $\sigma_G = \sqrt{\eta}\Delta r = 0{,}21$ Å entspricht.

Das EDEN in der Lage ist, bei vorgegebenen Cu-Atomen die Positionen der Sauerstoffatome zu bestimmen, überrascht angesichts der hohen Symmetrie nicht. Der R-Faktor der Lösung beträgt R=1,75 %, läßt sich aber durch einige nachträgliche Korrekturen an Skalierung und Auflösung auf R=1,36 % reduzieren. Eine Darstellung des Ergebnisses findet sich in Abb. 7.5 Die Gesamtzahl der Elektronen in der Elementarzelle beträgt 132,017, was ausgezeichnet mit dem erwarteten Wert von 132 übereinstimmt. Für Kupfer ergibt sich eine Zahl von 27,97 Elektronen, für Sauerstoff 8,325 Elektronen (bestimmt mit EDEN).

Der Datensatz wurde mit verschiedenen Auflösungen gelöst von 0,38 Å (INPUT-RES, entspricht 16×16×16 Punkten bc) bis 0,19 Å (INPUT-RES, entspricht 32×32×32 Punkten bc). Da die Zahl der gemessenen Reflexe gering ist, ist das Gleichungssystem in zunehmendem Maße unterbestimmt,

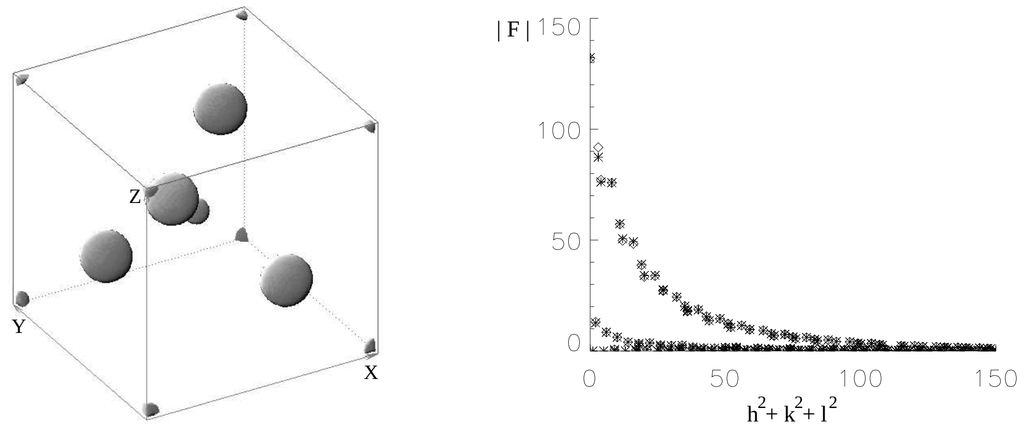


Abbildung 7.5: Links: Die Cuprit-Struktur, wie sie von EDEN gefunden wurde, in dreidimensionaler Darstellung. Der Abschneidewert der Darstellung liegt bei 20 el/Å^3 (ca. 15 % des Maximalwertes). Die Größe der Ladungswolken ist in dieser Darstellung nicht mit den Atomradien gleichzusetzen, sondern steigt mit größer werdendem Z. Rechts: Ein Vergleich der Strukturamplituden, Quadrate bezeichnen die gemessenen Daten, Sterne die mit EDEN gefundene Lösung.

was das Auftreten von Artefakten begünstigt. Dies wird im weiteren noch ausführlich dargestellt. Tabelle 7.3 zeigt eine Übersicht über die Ergebnisse im einzelnen. Als Referenz wurde dabei jeweils die gesamte Cuprit-Struktur verwendet, um die Rechenzeit kurz zu halten.

Es zeigt sich, daß die Anpassung bei geringerer Auflösung zunehmend besser gelingt. So wird bei einer Auflösung von 0,19 Å ein R-Faktor von R=1,36 % erreicht, was bei einer Auflösung von 0,38 Å nur nach mehrfacher Korrektur von Skalierung und Auflösung gelingt. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die Gaußfunktionen bei geringer Auflösung eine Breite von $\sigma_G=\sqrt{\eta}\Delta r=0{,}21$ Å haben, verglichen mit $\sigma_G=0{,}1$ Å bei hoher Auflösung, und damit bei geringer Auflösung zu breit sind, um die scharfe Verteilung der Rumpfelektronen approximieren zu können. Dies läßt sich zeigen, indem man die Breite der Gaußfunktionen durch den Parameter η variiert und den gleichen Datensatz mit verschiedenen Werten löst. Dies wurde mit dem Cuprit Datensatz bei geringer Auflösung (0,38 Å) durchgeführt. Der in der aktuellen Version (3.1) verwendete Wert von $\eta=0{,}6$ wurde durch den zum Teil in vorigen Versionen von EDEN verwendeten von $\eta=0{,}75$ ersetzt. Der Einfluß ist deutlich erkennbar: eine Anpassung ist schlechter möglich, was sich in einem R-Faktor von R= 1,48 % widerspiegelt. Den Wert weiter zu verringern ist jedoch auch nicht sinnvoll, da dann die Gaußfunktionen nicht mehr hinreichend überlappen, um eine stetig verteilte Elektronendichte approximieren zu können. Auch dies läßt sich zeigen, wenn η noch weiter auf einen Wert von 0,5 verringert wird. Der R-Faktor steigt wieder auf R=1,42 %. Demnach ist ein Wert von η= 0,6 eine sehr günstige Wahl, zumindest im Bereich der hier verwendeten Auflösungen. Ähnliche Tests wurden auch in [40] beschrieben. Eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse findet sich ebenfalls in Tabelle 7.3.

Betrachtet man nun genauer die Ergebnisse der Rekonstruktionen mit verschiedenen Auflösungen, erkennt man, daß der bei höheren Auflösungen kleiner werdende R-Faktor kein ausschließliches Kriterium für die Qualität der Lösung sein darf. In der Tat beobachtet man verstärkt das Auftreten von Artefakten. Diese äußern sich in scharfen Strukturen von sehr regelmäßiger Anordnung, die i.allg. kleiner sind als die realen Strukturen. In den Abb. 7.6 sind exemplarische Schnitte durch die Lösungen dargestellt, wobei man mit zunehmend höherer Auflösung eine Zunahme von zusätzlichen Strukturen erkennt.

Diese Regelmäßigkeit läßt sich aus der Unbestimmtheit einzelner Fourierkomponenten erklären, die durch die geringe Zahl an Datenpunkten nicht hinreichend bestimmt sind. Einzelne undefinierte Fourierkomponenten sind dann in diesem Algorithmus frei wählbar. Übertragen in den Realraum bedeutet dies, daß in periodisch angeordneten Punkten die Lösung stark von der (zufälligen) Wahl dieser Fourierkomponenten abhängt. Demnach sollten diese Artefakte (d.h. der Wert eben dieser Punkte im Realraum) stark mit zufälligen Schwankungen im Ausgangsmodell variieren und kaum durch die gemessenen Daten beeinflußt werden. Daraus ergibt sich eine Möglichkeit, die auftretenden Artefakte zu unterdrücken - nämlich durch eine Variation des Ausgangsmodells. Ein Programm der aktuellen Version von EDEN 3.1 (PERTURBHKL) erzeugt eine gestörte Version des Modelldatensatzes. Dazu werden die berechneten Strukturfaktoren der Referenzstruktur eingelesen und deren Betrag und Phase (im Falle azentrischer Reflexe) bzw. deren Betrag (im Falle zentrischer Reflexe) statistisch um einen vorgegebenen Prozentsatz variiert. Die Routine ist vergleichbar mit der im ersten Teil verwendeten Addition von normalverteiltem Rauschen - mit dem Unterschied, daß hier Strukturfaktoren statt deren Amplituden variiert werden und somit ein Vorzeichenwechsel möglich ist. Aus dem so veränderten Datensatz wird dann ein Startmodell errechnet (BACK), das somit etwas von dem eigentlichen Modell abweichen wird. Ausgehend von diesem veränderten Startwert wird dann das Gleichungssystem mit den unveränderten, gemessenen Streuamplituden gelöst. Die Annahme besteht weiterhin darin, daß reale Strukturen durch die gemessenen Streuamplituden bestimmt sind, während Artefakte stark mit dem Startmodell variieren. Löst man eine ganze Reihe N solcher Systeme mit modifizierten Startpunkten, kann man durch Berechnung der

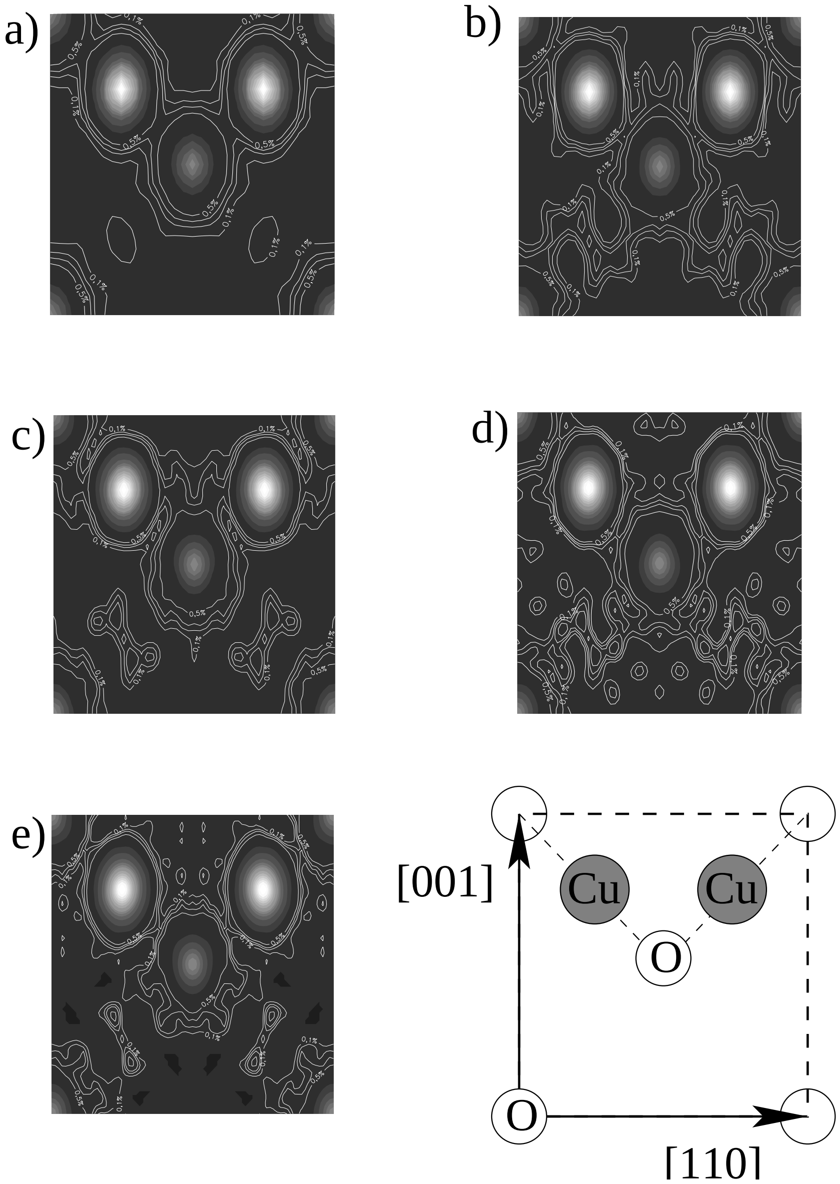


Abbildung 7.6: Ein Vergleich der von EDEN gefundenen Lösungen bei verschiedenen Auflösungen. Dargestellt ist ein Schnitt durch die Elementarzelle entlang [110] und [001]. Die Positionen der Atome sind unten rechts angedeutet. Farbschattierungen markieren Bereiche unterschiedlicher Ladungsdichte in 10 %-Schritten vom Maximalwert (jeweils weiß dargestellt). Höhenlinien entsprechen den Grenzwerten von 0,5 bis 0,1 % des Maximalwertes. Eine leicht asymmetrische Form der Elektronendichte ist technisch bedingt. Die Abbildungen entsprechen: a) 16×16 Punkten (0,38 Å), b) 20×20 Punkten (0,3 Å), c) 24×24 Punkten (0,25 Å), d) 32×32 Punkten (0,19 Å) und e) 40×40 Punkten (0,15 Å).

'mittleren' Lösung, sowie der Standardabweichung

$$average_p = \frac{\sum_j^N n_p(j)}{N} \tag{7.3}$$

$$sterr_p = \sqrt{\frac{\sum_j^N (n_p(j) - average_p)^2}{N-1}} \tag{7.4}$$

Punkte starker Variation von Punkten geringer Variation unterscheiden. Zur Unterdrückung dieser Punkte großer Variation wird eine gewichtete Elektronendichteverteilung aus der ungestörten Lösung berechnet:

$$erwm_p = n_p \left(\frac{n_p}{n_p + |sterr_p|} \right). \tag{7.5}$$

Dieses Verfahren wurde bei zwei der hier beschriebenen Auflösungen angewandt, bei denen durch eine hoch gewählte Auflösung bei fester Zahl gemessener Reflexe in verstärktem Maße Artefakte auftraten: nämlich bei 0,25 Å und 0,15 Å. Es wurden jeweils 10 gestörte Modelldatensätze erzeugt mit einer Störung der Größe p=30% berechnet und daraus das Gleichungssystem gelöst. Gemittelt wurde nur über jene Lösungen, die stabile Konvergenz zeigten. Als Maß für die Stabilität dient die Größe:

$$STAB = \ln \left(\frac{|DISTANCE(n_{p,start} - n_{p,perturb})|}{|DISTANCE(n_{p,start} - n_{p,solve})|} \right) \tag{7.6}$$

$$\text{mit} \quad DISTANCE(n_p - n'_p) = \sqrt{\frac{\sum_{p=1}^P (n_p - n'_p)^2}{\sum_{p=1}^P (n_p + n'_p)^2}}. \tag{7.7}$$

Die fraktionale Abweichung zweier Elektronendichteverteilungen DISTANCE kann ebenfalls von EDEN mit Hilfe des gleichnamigen Programms berechnet werden. Die mit "start" indizierte Elektronendichte bezeichnet dabei den gestörten Modelldatensatz im Realraum, die mit "perturb" indizierte die aus diesem Datensatz gefundene Lösung und die mit "solve" bezeichnete die aus dem ungestörten Modell gefundene Lösung. Als stabil gilt eine Lösung, wenn STAB$\geq$0 ist. Die bedeutet, daß die aus dem gestörten Modell gefundenen Lösung in einem Volumenelement des Lösungsraums liegt, dessen Radius durch die Differenz aus Startpunkt und ohne Störung gefundener Lösung festgelegt wird. Bei der hier beschriebenen Wahl der Störung traf dies auf 80 bzw. 90 % der gestörten Lösungen zu. In den Abb. 7.7 und 7.8 sind neben der gemittelten Struktur auch die Standardabweichungen und die gewichtete Struktur exemplarisch für Schnitte durch die Elementarzelle in z=0 und z=0,5 dargestellt. Man erkennt deutlich, daß die stärkste Schwankung, gleichbedeutend mit der größten Standardabweichung, in jenen Teilen der Lösung auftritt, die durch ihre scharfe, periodische Struktur und bestätigt durch Kenntnis der "richtigen" Elektronendichteverteilung als Artefakte zu identifizieren sind. Die gewichtete Struktur zeigt dann eine deutlich klarere Verteilung der Elektronendichte, wobei in jedem Fall Atome eindeutig zu identifizieren sind. Obwohl es mit dieser Prozedur offenbar möglich ist, Artefakte bis zu einem gewissen Grade zu unterdrücken, soll betont werden, daß dies nicht das Maß an Information ersetzen kann, daß eine hinreichende Menge an gemessenen Daten liefern kann.

An dieser Stelle steht man vor einem prinzipiellen Dilemma, wenn es darum geht, feinere Strukturen in der Elektronendichteverteilung aufzulösen, deren räumliche Ausdehnung in einem Bereich liegt, der kleiner ist als die interatomaren Abstände. Eine Auflösung, die, verglichen mit der Menge an verfügbarer (und in vernünftigen Zeiträumen zu messenden) Information, zu einer stabilen Lösung führt, ist möglicherweise nicht in der Lage, die scharfe Verteilung der kernnahen Elektronen richtig zu approximieren. Eine höher gewählte Auflösung erhöht die Anzahl an Unbekannten im Gleichungssystem in stärkerem Maße, als dies durch das Vermessen von einer größeren Anzahl Reflexen ausgeglichen werden kann. Dies jedoch führt zum Entstehen von Artefakten.

Aus dieser Überlegung heraus entstand eine weitere Option von EDEN, genannt HIGHRES. In den hochsymmetrischen Kristallen kleiner Gitterkonstante ist ein größter Teil der Elementarzelle leer - so sind in den Datensätzen für Cuprit auch in geringster Auflösung mehr als 85 % der Gitterpunkte (bzw. der entsprechenden Volumenelemente) in der Elementarzelle weniger als 0,01 Elektron enthalten. In diesen Punkten bringt eine Erhöhung der Auflösung keine neue Information und erhöht nur die Zahl der Parameter. Dagegen ist eine höhere Auflösung in Bereichen großer Elektronendichte, d.h. den Atomen angestrebt. In der HIGHRES-Option von EDEN werden Bereiche hoher Elektronendichte in einer ersten Lösungssuche identifiziert und zu einer Maske zusammengefaßt. In einem zweiten Lösungsansatz wird dann in diesen Bereichen ein doppelt so feines Lösungsgitter eingeführt. Das bedeutet, jeder Punkt, der über einem selbst zu wählenden Grenzwert liegt, ist dann von sechs zusätzlichen Punkten umgeben, die dort positionierten Gaußfunktionen haben entsprechend dem neuen Abstand der Gitterpunkte die halbe Breite. Die so erzeugten Punkte können dann allerdings nicht mehr durch eine FFT (Fast-Fourier-Transform) behandelt werden, sondern müssen mittels einer herkömmlichen Fouriertransformation berechnet werden, was die Rechenzeit deutlich vergrößert. Diese Erweiterung wurde von H. Szöke umgesetzt und an demselben Cuprit-Datensatz getestet. Es zeigte sich, daß diese Option bei einer Auflösung von 0,3 Å ein besseres Ergebnis

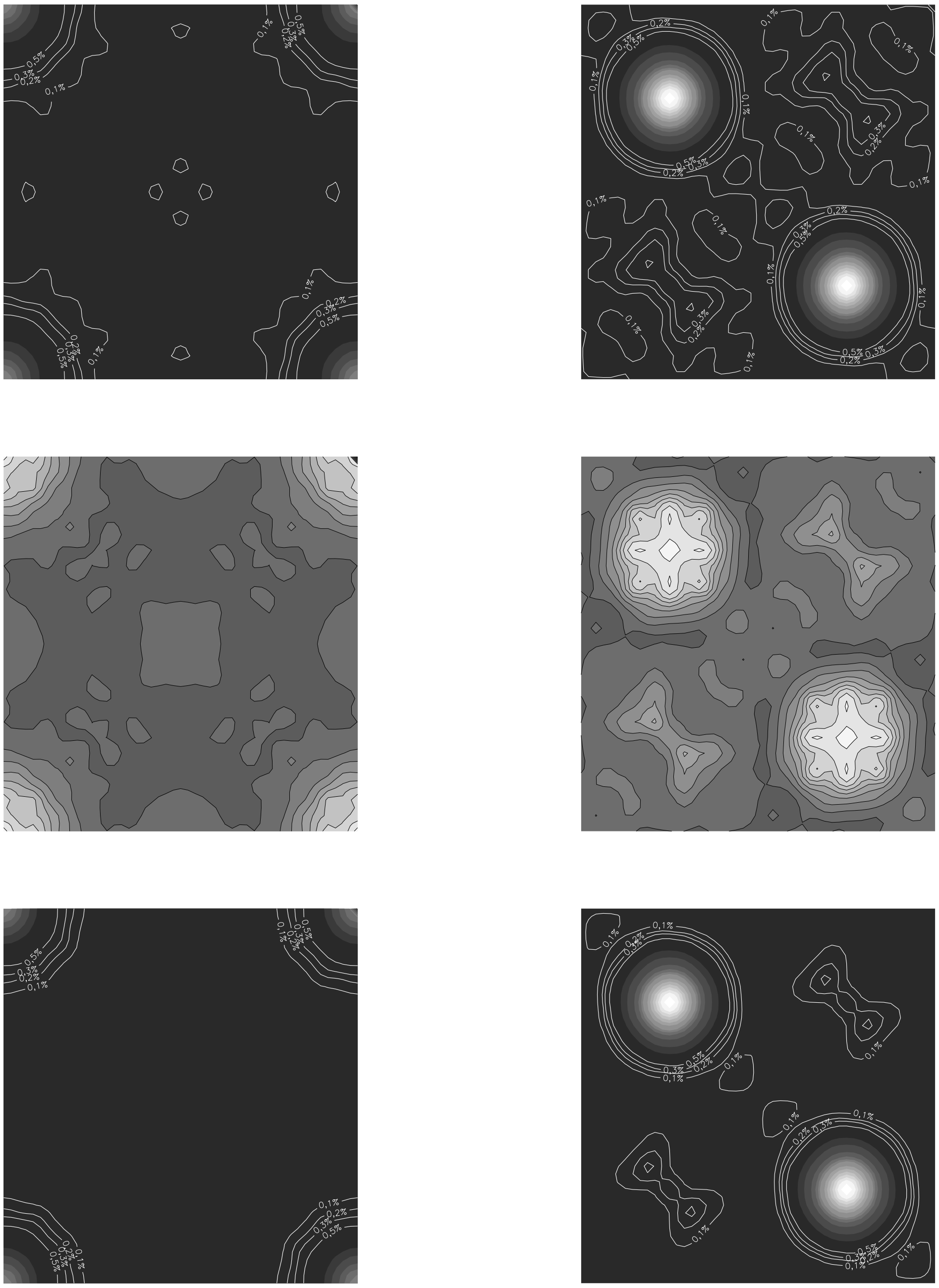


Abbildung 7.7: Eine Verminderung der Artefakte läßt sich durch Variieren des Startmodells erreichen, hier dargestellt an einer Lösung mit 0,25 Å. Oben: der Mittelwert der gefundenen Lösungen, Mitte: die quadratische Abweichung, Unten: die gewichtete Struktur (näheres siehe Text). Dargestellt sind Schnitte senkrecht zu [001] in z=0 (links) und z=0,5 (rechts) der Gitterkonstanten. Farbverläufe unterscheiden Bereiche in 10 %-Schritten des Maximalwertes.

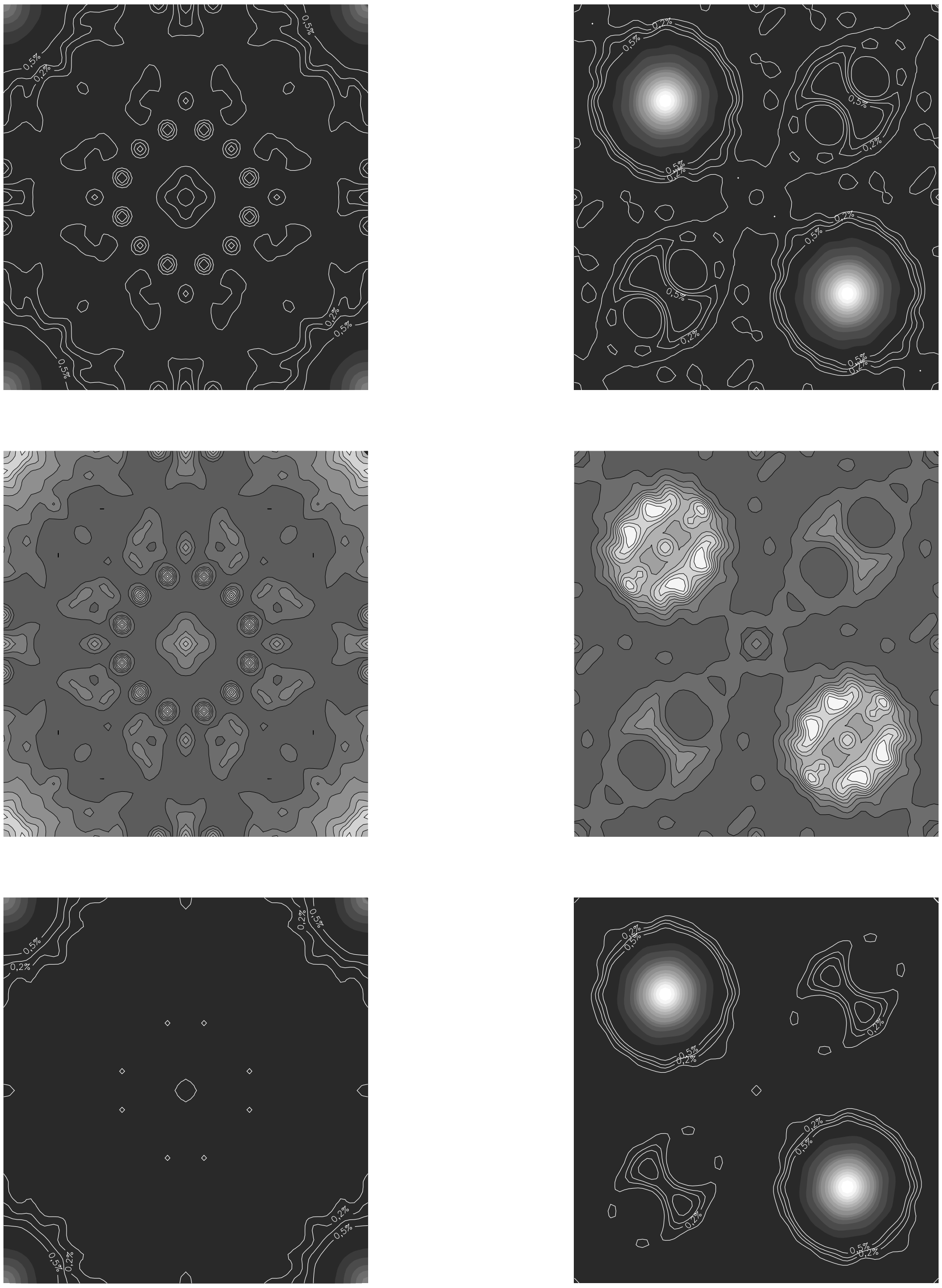


Abbildung 7.8: Alle Parameter wie in Abb. 7.7, hier bei einer Auflösung von 0,15 Å.

Bereich *(el/Å^3)*		ohne HIGHRES*(%)*	HIGHRES *(%)*
$< 0{,}1$	:	40,10	67,31
0,1-0,2	:	18,20	3,75
0,2-0,3	:	12,90	2,10
0,3-0,4	:	5,30	2,70
0,4-0,5	:	2,15	1,80
0,5-0,6	:	3,15	1,12
0,6-0,7	:	2,33	1,50
0,7-0,8	:	0,90	0,80
0,8-0,9	:	1,10	1,20
$> 0{,}9$	:	13,88	17,71

Tabelle 7.2: Die Verteilung der Elektronendichtewerte einer herkömmlichen Lösungsfindung von EDEN verglichen mit der unter Verwendung der HIHGRES-Option gefundenen. Man erkennt eine Verringerung des Untergrundes im Bereich von 0,1 bis 0,3 el/Å^3. Die Maximalwerte betragen 687,75 bzw. 235,5 el/Å^3.

liefert. Dies spiegelt sich im R-Faktor wider, der im ersten Lösungsdurchlauf mit dem herkömmlichen Lösungsgitter R=1,27 % beträgt und sich durch die Einführung zusätzlicher Gitterpunkte auf R=1,06 % verringert. Dabei wurde die Zahl der Parameter mit der Einführung von 28 zusätzlichen Gitterpunkten nur unmerklich vergrößert. Betrachtet man die Verteilung der Elektronendichtewerte auf verschiedene Intervalle, zeigt sich die Verringerung des Untergrundes deutlicher als in einer graphischen Darstellung. Der Prozentsatz der Punkte in einem Bereich zwischen 0,1 und 0,3 el/Å^3 verringerte sich mit der HIGHRES-Option um ca. 25 %, wie dies in Tab. 7.2 zu erkennen ist. Als Ausgangsmodell für den zweiten Durchlauf (mit HIGHRES-Option) diente die im ersten Durchlauf gefundene Struktur, nicht mehr das von BACK erzeugte Modell.

Es zeigte sich allerdings auch, daß diese Option nur zur Verfeinerung der Dichteverteilung geeignet ist und bei Verwendung eines nicht hinreichend guten Startmodells möglicherweise keine Konvergenz erreicht werden kann. Zudem erwies es sich als sinnvoll, durch Verwendung einer zusätzlichen Randbedingung (CRYSTAL-SYMMETRY, vgl. Kap. C) das Auffinden "falscher" Lösungen in Teilen der Elementarzelle zu unterbinden. Die so gefundene Elektronendichteverteilung wurde mit theoretischen Rechnungen, durchgeführt von J. Klepeis, verglichen und zeigen eine gute Übereinstimmung. Eine Veröffentlichung dieser Ergebnisse ist von A. Szöke geplant.

Datensatz	*INPUT-RES*	*Gitter (bc)*	*R*	$\lvert F_0 \rvert$
Referenz: Cu	0,3 Å	20×20×20	1,06 %	132,1
Referenz: Cu_2O	0,38 Å	16×16×16	1,5 %	132
Referenz: Cu_2O	0,3 Å	20×20×20	1,16 %	132
Referenz: Cu_2O	0,25 Å	24×24×24	1,15 %	132,1
Referenz: Cu_2O	0,19 Å	32×32×32	0,94 %	132,3
Referenz: Cu_2O	0,15 Å	40×40×40	1,1 %	132

Tabelle 7.3: Zusammenfassung der Ergebnisse des Kapitels 7.4.

7.5 $Ca_{0.65}Ho_{0.35}F_{2.35}$

$Ca_{0.65}Ho_{0.35}F_{2.35}$ kann als eine nicht stöchiometrische Verbindung als ein Zwischenschritt auf dem Weg zur Untersuchung von Dotierungen angesehen werden. Die Verbindung wurde am Shubnikov Institute of Crystallography in Moskau gezüchtet und untersucht. Die Ergebnisse wurden von Grigor'eva et al. in [43] veröffentlicht. Die Daten wurden von den Autoren freundlicherweise zur Verfügung gestellt, weitere Informationen als die veröffentlichten sind allerdings nicht zugänglich.

$Ca_{0.65}Ho_{0.35}F_{2.35}$ ist eng verwandt mit CaF_2, besser bekannt als Fluorit oder Flußspat, das als in der Natur häufig vorkommendes Mineral schöne Kristalle bildet. Fluorit besitzt eine relativ einfache, kubische Struktur der Raumgruppe Fm3m mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und einer Gitterkonstante von 5,462 Å. Calcium bildet dabei ein fcc-Gitter, in dessen Zentrum sich ein primitives Fluorgitter halber Gitterkonstante befindet [44], [45]. Die Struktur ist in Abb. 7.9 dargestellt.

Es ist anzunehmen, daß diese nicht stöchiometrische Holmium-Verbindung eine gewisse Ähnlichkeit mit der Fluoritstruktur aufweist. Ihre Gitterkonstante ist mit 5,529 Å deutlich größer als die von Fluorit. Diverse Verbindungen dieser Art ($M^{2+}_{1-x}R^{3+}_{x}F_{2+x}$) mit verschiedenen Verhältnissen von Ionenradien $r(R^{3+}){:}r(M^{2+})$ wurden in den vergangenen Jahrzehnten untersucht. Ein Strukturmodell für diese Art von Verbindungen wurde 1964 von Willis [46] vorgeschlagen. Demnach nehmen die Kationen die 4a Plätze des Calciums im Fluorit ein, während die Anionenplätze 8c des Fluors nur noch statistisch besetzt sind. Die dadurch frei gewordenen Fluorionen sowie die zur Erhaltung der Ladungsneutralität zusätzlich eingebrachten Fluoratome ordnen sich auf Plätzen rund um die leeren Würfel der Fluoritstruktur an (deren Zentrum beschrieben ist durch den Platz 4b in (1/2,1/2,1/2)). Sie besetzen dort statistisch zwei Positionen: 32f (v,v,v) auf einer dreizähligen Achse, sowie 48i (1/2,u,u) auf einer zweizähligen Achse. Verifiziert wurde dieses Modell

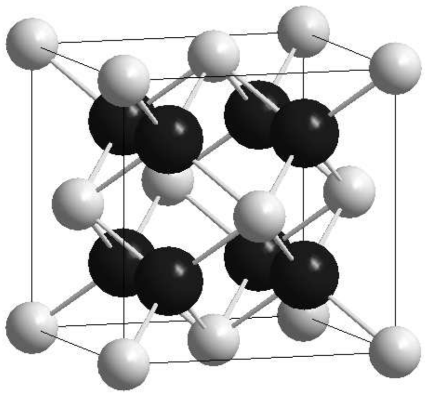


Abbildung 7.9: Die schematische Darstellung der Fluoritstruktur. Die Verhältnisse der Ionenradien sind in etwa korrekt wiedergegeben. Dunkle Kugeln bezeichnen Fluor, helle Calcium.

zunächst allerdings nur für kleinere Konzentrationen von M^{3+} (x$\leq$ 0,32 mol %) und Radien, die nur um 2-8 % Prozent größer waren als die von R^{2+}. Der hier untersuchte Fall stellt also mit x=0,35 und einem Radiusverhältnis von 0,9 bereits einen Extremfall dar, wobei der Ionenradius des Ho^{3+} in der hier vorliegenden sechsfachen Koordination mit 0,9 Å kleiner ist als der des entsprechend koordinierten Ca^{2+} mit 1,0 Å.

In der Tat fanden Grigor'eva et al., daß die Struktur nur zufriedenstellend mit der Einführung einer dritten möglichen Fluorposition, ebenfalls 32f, zu beschreiben ist. Die genauen Positionen und Besetzungszahlen finden sich in Tabelle 7.4. Der Kristall wurde nach der Stockbarger Methode gezogen. Die Strukturanalyse wurde an einer kugelförmigen Einkristallprobe von 360 μm Durchmesser an einem Vierkreisdiffraktometer bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Wellenlänge der verwendeten AgKα Strahlung beträgt λ=0,55941 Å, gemessen wurden in ω-Geometrie [47] 1734 Reflexe bis zu einer Auflösung von $\sin\theta/\lambda < 1,21$ Å. Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen wurden durchgeführt, der intrinsische R-Faktor (bestimmt aus der Übereinstimmung äquivalenter Reflexe) betrug R_{int}=1,86 %. Verfeinert wurden in mehreren Schritten Positionen, anisotrope Temperaturfaktoren sowie Besetzungszahlen, wobei ein Hauptaugenmerk auf eine mit der Stöchiometrie konsistente Bestimmung der Besetzungszahlen gelegt wurde.

Zur Verfügung stand für die Bearbeitung mit EDEN ein Datensatz mit 1458 Reflexen, erweitert ergaben sich daraus 2872 Reflexe in der oberen Halb-

Grigor'eva et al.			EDEN	
Ca/Ho	4a (0,0,0)	q=1	4a	47,4 el.
F	8c (1/4,1/4,1/4)	q=1,49(1)	8c	3,1 el.
F´	32f (v,v,v)	q=0,42(2) v=0,395(5)		
F´´	32f (w,w,w)	q=0,20(2) w=0,300(2)		
F´´´	48e (1/2,u,u)	q=0,26(4) u=0,115(6)		

Tabelle 7.4: Vergleich der Ergebnisse für $Ca_{0.65}Ho_{0.35}F_{2.35}$ nach [43] mit den von EDEN gefundenen Elektronenzahlen in den entsprechenden Positionen. Die drei weiteren Positionen sind in der mit EDEN gefundenen Lösung zwar zu erkennen (vgl. auch Abb. 7.12), aber nicht voneinander zu trennen.

kugel. Es konnte nur angenommen werden, daß es sich dabei um bereits korrigierte Intensitäten handelt. Aus diesen Werten wurden die Amplituden berechnet und durch Vergleich mit den Streuamplituden von Fluorit und unter Berücksichtigung der abweichende Elektronengesamtzahl normiert. Hier zeigt sich, wie schwierig es ist eine geeignete Normierung zu finden, wenn ein nicht zu vernachlässigender Teil der Struktur unbekannt ist. Auch wenn die Gesamtzahl der Elektronen bekannt ist (was in den meisten Fällen mit zufriedenstellender Genauigkeit gegeben ist), ist die Normierung immer noch nicht sichergestellt, da der Reflex F_0 nicht gemessen wird. Der Datensatz kann daher nur durch Vergleich der Streuamplituden einiger starker Reflexe mit denen der Modellstruktur erfolgen, wobei angenommen werden muß, daß der unbekannte Teil der Struktur ebenso konstruktiv zu deren Intensität beiträgt. Eine leicht falsche Gesamtzahl der Elektronen stellt jedoch kein Problem dar, sondern äußert sich als konstanter Faktor in der gefundenen Lösung. Der so behandelte Datensatz wurde dann in der Auflösung angepaßt und mit EDEN gelöst, wobei die Struktur von Fluorit als Referenz diente und EDEN eine Korrektur des Modells gestattet wurde (CORRECTION-Modus, vgl. Anhang C).

Auch hier zeigte sich wieder deutlich die Bedeutung eines hinreichend fein gewählten Lösungsgitters. Erst bei einer Auflösung von 0,4 Å (INPUT-RES), entsprechend einem Gitter von 20×20×20 Punkten bc, war eine zufriedenstellende Lösung zu erreichen. Die Übereinstimmung mit den gemessenen Daten ist, gemäß einem R-Faktor von R=1,6 % sehr gut und ist sogar noch geringfügig besser, wenn die gesamte in [43] beschriebene Struktur als Modell verwendet wird (R=1,5 %). Es zeigte sich auch das gleiche Bild, wie in

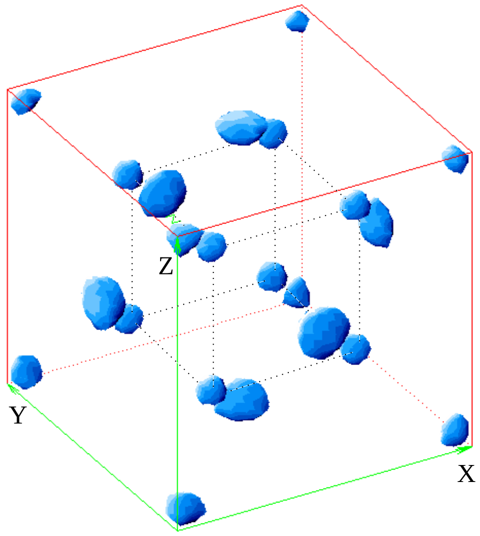


Abbildung 7.10: Die CaF_2-Struktur, wie sie für die Lösung mit EDEN als Modell verwendet wurde. Der Abschneidewert dieser Darstellung liegt bei 12 el/Å^3 (ca. 10 % des Maximalwertes). Die Größe der Ladungswolken ist nicht identisch mit den Atomradien, sondern nimmt mit steigendem Z zu. Ca-Atome bilden ein fcc-Gitter, Fluor ein primitives Gitter halber Gitterkonstante.

[43] beschrieben: Die Ca/Ho-Positionen zeigen sich als hohe, scharfe Maxima und auch die 8c Fluorpositionen sind deutlich zu erkennen. Sie erscheinen in ihren Ausläufern etwas anisotrop ausgedehnt und zwar stärker senkrecht zur Verbindungslinie zu den benachbarten Ca/Ho-Atomen. Zusätzlich zu diesen Fluoritpositionen finden sich auf den Kantenmitten der Elementarzelle sowie in ihrem Zentrum eine Ansammlung von Elektronendichte, die durch die Symmetrie des Kristalls würfelförmig angeordnet erscheint. Betrachtet man nur die Maxima dieser Elektronendichte, ergeben sich in der Tat die oben erwähnten drei zusätzlichen Atomlagen. Eine räumliche Darstellung dieser Lösung sowie einige Schnitte durch die Elementarzelle finden sich in den Abb. 7.11 und 7.12. Da die Elektronendichte in diesen zusätzlichen Positionen äußerst gering ist, kann sie in einer dreidimensionalen Darstellung wie der hier gewählten kaum sinnvoll visualisiert werden. Da die Darstellung so durch die Fluorpositionen dominiert würde, ist die Struktur in einer Darstellung mit einfacher Wahl eines Abschneidewertes nicht von der in Abb. 7.10 zu unterscheiden; die Elektronendichte in den zusätzlichen Fluorpositionen beträgt mit ca. 1 el/Å^3 nur etwa 0,1 % des Maximalwertes. Um einen Eindruck von der räumlichen Anordnung dieser Positionen zu vermitteln, wurden die Elektronendichtewerte daher logarithmiert um den Wert 1 ver-

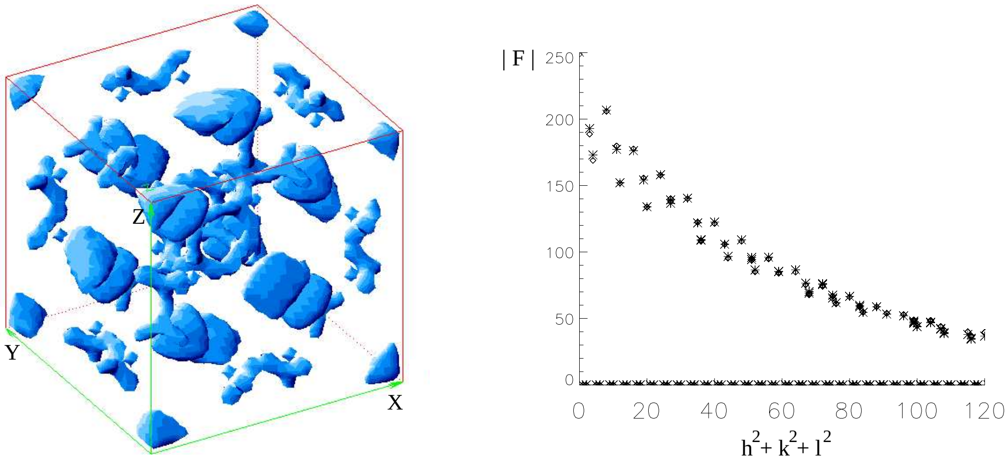


Abbildung 7.11: Links: Die von EDEN gefundene Lösung in der im Text beschriebenen Darstellung. Hier ist die Ansammlung von Elektronendichte im Zentrum und auf den Kantenmitten der Elementarzelle gut zu erkennen. Rechts: Ein Vergleich der Streuamplituden, Quadrate bezeichnen die gemessenen Daten, Sterne die von EDEN gefundenen.

schoben und mit einem Abschneidewert von entsprechend 0,72 el/Å^3 in Abb. 7.11 dargestellt. Die Genauigkeit der daraus zu ermittelnden Koordinaten ist jedoch durch die begrenzte Auflösung eingeschränkt (vgl. auch Kap. 9). Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse findet sich in Tab. 7.4.

Eine Diskrepanz zu den Ergebnissen aus [43] tritt jedoch auf, wenn man die Elektronenzahl der einzelnen Maxima bestimmt und mit den dort gefundenen Besetzungszahlen vergleicht. So finden sich in den 4a Positionen 47,4 Elektronen und in den 8c Positionen 3,1 Elektronen, was zu stark von den erwarteten Elektronenzahlen von 36 Elektronen in 4a (35 % Ho und 65 % Ca) und 6,75 Elektronen in 8c (F mit einer Besetzungszahl von 1,5) abweicht, um durch eine falsche Normierung erklärt zu werden. Wie oben beschrieben, ist der Normierungsfaktor des gesamten Datensatzes mit der größten Unsicherheit behaftet. Jedoch können sowohl eine willkürliche Umnormierung des Datensatzes im reziproken Raum vor der Lösung als auch eine Normierung der gefundenen Lösung im Realraum keine Übereinstimmung herstellen. Vielmehr ist eine solche Elektronenzahl in den 4c Plätzen nicht mit der hier angegebenen Stöchiometrie vereinbar. Daher wurden mehrere andere Erklärungsmodelle für diese Beobachtung überprüft.

Eine der nächstliegenden Erklärungen ist die Konvergenz EDENs gegen ein "falsches" oder lokales Minimum im Lösungsraum. So wurde zunächst die gesamte Struktur, wie sie in [43] beschrieben ist, berechnet und als Startmodell verwendet. Anisotrope Debye-Waller-Faktoren wurden dabei nicht

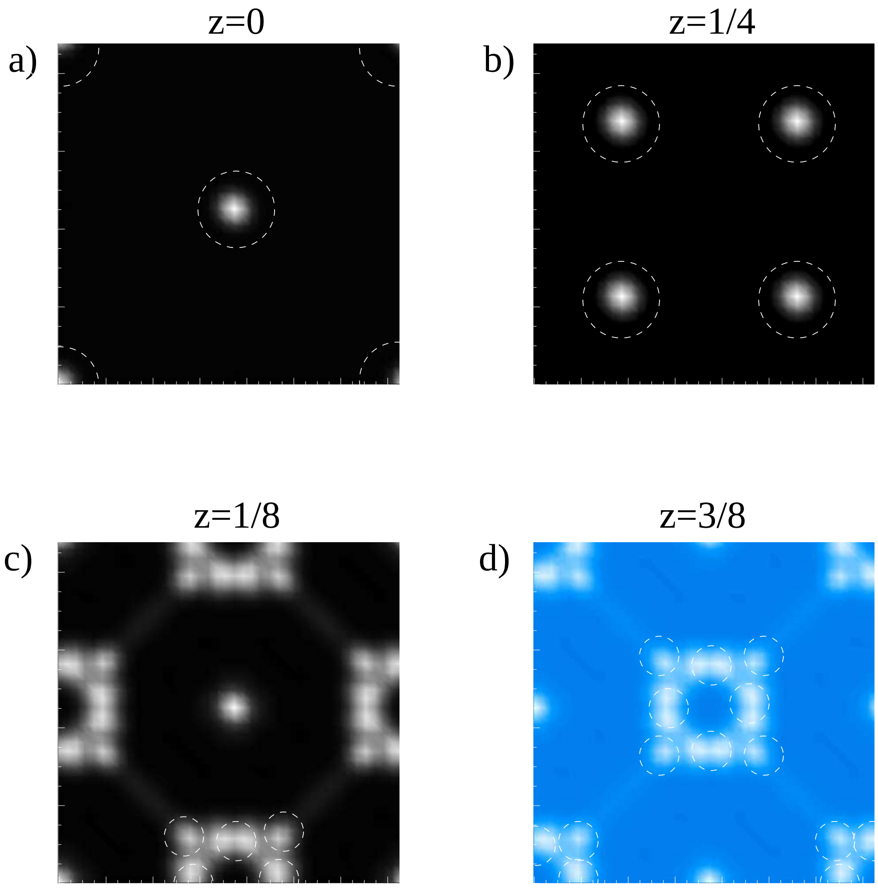


Abbildung 7.12: Einige Schnitte durch die mit EDEN für diesen Datensatz gefundene Lösung. Die Farbskala der Darstellung ist linear aber willkürlich normiert, wobei helle Farben eine hohe Elektronendichte bezeichnen. Deutlich zu erkennen ist die CaF_2 Struktur in z=0 und z=1/4 (Bruchteile der Gitterkonstanten). Als Kreise eingezeichnet sind die in [43] gefundenen Positionen, die sehr gut mit der hier dargestellten Elektronendichte übereinstimmen.

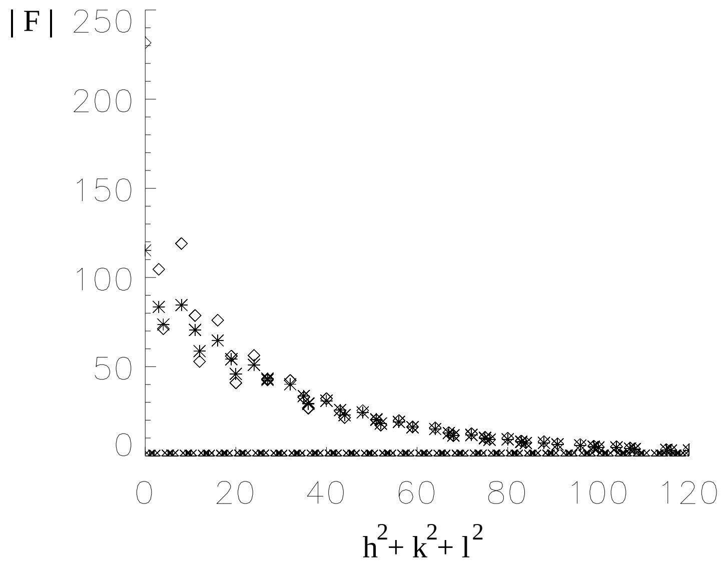


Abbildung 7.13: Ein Vergleich der gemessenen Streuamplituden von $Ca_{0.65}Ho_{0.35}F_{2.35}$, wie sie für die Auswertung mit EDEN benutzt wurden (Quadrate) und den aus [43] berechneten Streuamplituden (Sterne). Zur Verfeinerung der Besetzungszahlen wurden in [43] nur die Reflexe $(h^2 + k^2 + l^2)$ >25 verwendet.

berücksichtigt. Die mit diesen Startwerten gefundene Lösung stimmte wieder exzellent mit den gemessenen Daten überein wie dies ein R-Faktor von R=1,5 % zeigt. Die gefundene Lösung ist nahezu identisch mit der aus dem einfacheren Startmodell erhaltenen. Auch ein "festhalten", d.h. nicht zur Variation zulassen, der Elektronendichtewerte im Bereich der Ca/Ho Positionen durch Verwendung eines Targets (vgl. Anhang C) führte zu keiner Verbesserung. Vielmehr beobachtet man bei diesem Vorgehen eine Verschlechterung des R-Faktors und eine Ansammlung von Elektronendichte um die festgehaltenen Punkte herum.

Die dazu durchgeführte Berechnung der Streuamplituden aus der kompletten Struktur ermöglicht allerdings auch einen direkten Vergleich mit den gemessenen Daten. Dieser zeigt im Bereich kleiner Beugungsvektoren keine Übereinstimmung, wohingegen im Bereich größerer Beugungsvektoren die Übereinstimmung besser ist. Dabei ist zu bedenken, daß nach [43] zur Anpassung der Besetzungszahlen nur die Reflexe mit $\sin\theta/\lambda > 0{,}5$ Å^{-1} verwendet wurden. Einen Vergleich dieser Streuamplituden gestattet Abb. 7.13.

Der Einfluß von Extinktion als Erklärung für diese Abweichung scheidet aus, da selbst stärkster Einfluß von Extinktion nicht in der Lage ist, eine derartig große Diskrepanz zu erklären.

Weitere Gründe, die in Stöchiometrie und Zucht der Kristalle, Messung und anschließender Bearbeitung der Daten begründet liegen, ließen sich nicht überprüfen.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Erfahrungen mit diesem Datensatz vermitteln einen etwas zwiespältigen Eindruck. Zum einen konnte gezeigt werden, daß auch bei einer Struktur, die Bereiche in der Elementarzelle mit nur sehr schwachem Streubeitrag aufweist, ohne weiteres Zutun oder Annahmen eine gute Lösung gefunden werden konnte. Diese stimmt, zumindest qualitativ, mit der durch etablierte Methoden der Kristallographie gefundenen überein. Die quantitative Abweichung ist allerdings nicht zu erklären. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß es sich um eine "falsche" Lösung handelt oder um ein zufällig gefundenes, lokales Minimum im Lösungsraum, da die Übereinstimmung, die der R-Faktor widerspiegelt, zu gut und die Lösung zu stabil ist. Ein Problem der absoluten Skalierung ist ebenfalls auszuschließen, da dies alle Atome in gleichem Maße betreffen würde und das Mißverhältnis zwischen Ca/Ho-Positionen einerseits und Fluorpositionen andererseits damit nicht auszuräumen ist. Ich neige daher dazu, der von EDEN gefundenen Lösung Glauben zu schenken und die Ursache für die hier beobachtete Diskrepanz in Erklärungen zu suchen, die hier nicht überprüfbar sind. Dies betrifft z.B. Fragen zur Datenbehandlung und zur Qualität des Kristalls. Möglicherweise waren in der Probe auch Bereiche reinen HoF_3 vorhanden.

In den letzten beiden Kapiteln begegneten dem Leser sowohl Strukturen von geringem Beitrag zur Streustärke als auch Artefakte, die aus einem Mangel an Information resultieren. Es zeigte sich, daß beide in der gleichen Größenordnung zu suchen sind, sich aber durch ihre Form unterscheiden. Während Atompositionen mit geringer Besetzungszahl dennoch als "Peaks", also als annähernd gaußförmige Verteilung zu erkennen sind, zeichnen sich Artefakte durch großflächige Verteilungen und/oder "Spitzen" in höchst symmetrischer Anordnung entlang von Symmetrieachsen und -ebenen aus. Dies kann als erstes Indiz dienen, diese Erscheinungen voneinander zu unterscheiden. Weiter konnte gezeigt werden, daß es durchaus möglich ist, auch kleine Strukturen aufzulösen. Dabei wurde deutlich, daß es in keinem Fall wünschenswert ist, eine möglichst hohe Auflösung zu wählen, da dies das Auftreten von Artefakten begünstigt und so den Wert der Aussage über die eigentlich interessanten Strukturen in Frage stellt. Stattdessen ist es angezeigt, die niedrigst mögliche Auflösung zu wählen und sorgfältig auf die Form der beobachteten Ansammlung der Elektronendichte zu achten. Mit den bisher gewonnenen Erfahrungen wenden wir uns nun im folgenden Kapitel der praktischen Anwendung zu.

Kapitel 8

Ein Anwendungsbeispiel: Sc_2O_3 und $Er{:}Sc_2O_3$

8.1 Sc_2O_3 und Er:Sc_2O_3

Sc_2O_3 gehört zu einer ganzen Gruppe von Sequioxiden, die in der kubischen Bixbyitstruktur kristallisieren. Der Name geht zurück auf das 1897 von Penfield und Foote beschriebene Bixbyit ($Fe^{2+}Mn^{4+}O_3$). Die dort gemachten Angaben zur Struktur wurden in den folgenden Jahren mehrfach verbessert. Im Jahre 1930 wurde dann von Pauling und Shappell in [48] die heute anerkannte Struktur veröffentlicht. In den folgenden Jahrzehnten hat das Interesse an diesen Verbindungen deutlich nachgelassen, bis sie in letzter Zeit als Material in der Laserphysik wieder Verwendung fanden. Im Gegensatz zu einigen Verbindungen gleicher Art, die trigonale Symmetrie aufweisen (so z.B. auch der als Schmuckstein geschätzte Korund, Al_2O_3), kristallisiert Sc_2O_3 in der Raumgruppe $Ia\bar{3}$. Die Gitterkonstante wird in [48] mit 9,79 Å angegeben, spätere Veröffentlichungen, z.B. Schleid 1989 [49], bestimmten sie zu 9,845 Å. Sie ist damit doppelt so groß wie alle bisher im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Verbindungen. Es finden sich 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle, wobei zwei Kationenplätze, 8a und 24d zu unterscheiden sind, während Sauerstoff eine allgemeine Lage 48e besetzt. Die Struktur von Sc_2O_3 ist in Abb. 8.1 dargestellt. Man kann sich die Elementarzelle vorstellen als eine Anordnung von 8 flächenzentrierten Würfeln. Die dabei das primitive Gitter bildenden Sc-Atome gehören der Lage 8a an und liegen unverschoben auf den dreizähligen Achsen. Die weiteren Sc-Atome in 24d liegen auf zweizähligen Achsen und sind leicht gegenüber den ihnen durch die Flächenzentrierung vorgegebenen Positionen verschoben, wobei die Verschiebung benachbarter Reihen von Sc-Atomen gegenläufig ist. Jedes dieser Sc-Atome ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben, deren Anordnung durch die Form eines stark deformierten Oktaeders, anschaulicher jedoch als in Form eines Würfels, in dem nur sechs der acht Ecken besetzt sind, beschrieben werden kann. Dies ist in Abb. 8.2 dargestellt. Die in diesem Bild nicht besetzten Ecken des Würfels werden im folgenden häufiger als "Lücken" in der Sauerstoffanordnung bezeichnet, obwohl es sich dabei streng genommen nicht um Lücken in der Struktur handelt.

Die genauen Parameter der Struktur sind in Tab. 8.1 dargestellt, im Vergleich dazu die aus eigenen Messungen ermittelte Struktur.

Bei den Kristallen, die für das im Rahmen dieser Arbeit verfolgte Vorhaben, den Einfluß von Dotierungen in Kristallen kleiner Gitterkonstante nachzuweisen, zur Verfügung stehen, handelt es sich um Sc_2O_3 und Er:Sc_2O_3, wobei die Erbium-Dotierkonzentration ca. 0,4 % beträgt. Die Kristalle wurden am Institut für Laserphysik der Universität Hamburg nach dem Nacken-Kyropoulos-Verfahren [50], [51] gezüchtet und dort auch spektroskopisch untersucht. Auf die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird hier später noch

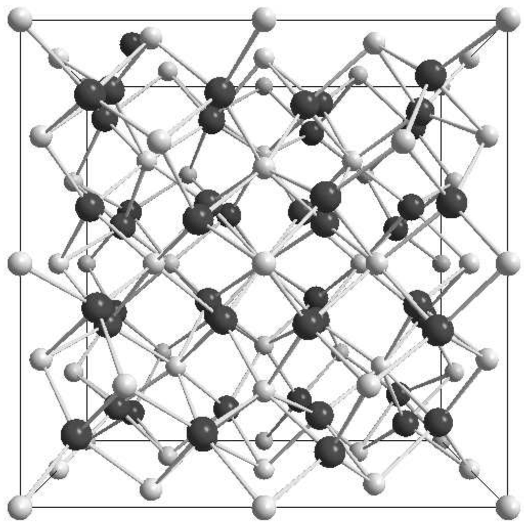


Abbildung 8.1: Die Sc_2O_3-Struktur. Dunkle Kugeln bezeichnen Sauerstoffatome, helle Scandium. Scandiumatome bilden annähernd ein fcc-Gitter mit acht flächenzentrierten Würfeln in der Elementarzelle, wobei jedes Sc-Atom von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist.

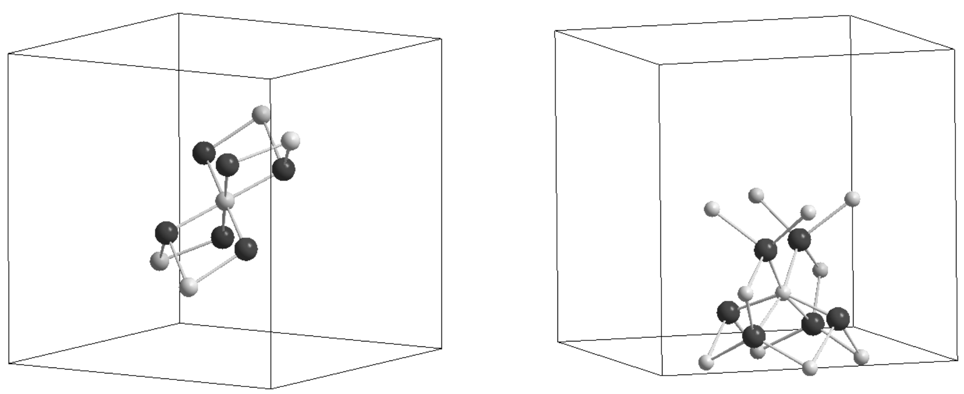


Abbildung 8.2: Links: Die Sauerstoffumgebung eines Sc-Atoms der Position 8a. Zur Orientierung sind die Kanten der Elementarzelle eingezeichnet. Rechts: Die Sauerstoffumgebung eines Sc-Atoms der Position 24d.

		Pauling	*Schleid*	*HASYLAB*
Sc1	8a (0 0 0)	-	-	-
Sc2	24d (1/4 u 0)	u=0,280(5)	u=0,2859(1)	u=0,28544(1)
O	48e (x y z)	x=0,135(5) y=0,130(5) z=-0,115(5)	x=0,1419(3) y=0,1315(3) z=-0,0947(3)	x=0,14127(3) y=0,13115(3) z=-0,09512(2)

Tabelle 8.1: Vergleich der Sc_2O_3-Struktur nach Pauling [48] und Schleid [49] mit den aus der Messung am HASYLAB bestimmten. Erstere Koordinaten sind an die nach 1952 gültige Aufstellung angepaßt. Die Bestimmung der genauen Positionen aus den hier gemessenen Daten wurde mit SHELXL vorgenommen.

kurz eingegangen, da sie im direkten Zusammenhang mit den hier gemachten Beobachtungen stehen.

Der so gezogene Kristall hat eine Kantenlänge von einigen Millimetern. Aus einem Teil dieses Kristalls wurde eine Probe zur Strukturuntersuchung gewonnen, wobei die sehr gute Spaltbarkeit entlang [111] genutzt wurde, um eine Probe geeigneter Größe zu erzeugen. Beide Proben waren annähernd tetraederförmig mit einer Kantenlänge von 380 μm für dotiertes bzw. ca. 300 μm für undotiertes Sc_2O_3. Die Kristalle wurden dann auf eine Glaskapilare als Probenhalter geklebt und orientiert.

Bereits zuvor zeigte sich in einem an einem größeren Stück der Probe aufgenommenen Topogramm die hohe Qualität des Kristalls, was sich durch große, gleichmäßig streuende Bereiche und eine Breite der Reflektionskurve von 0,01° (verglichen mit einer theoretischen Breite von 0,006°) auszeichnet. So zeigten sich auch bei der dann vorgenommenen Orientierung, die durch die Verwendung eines CCD Systems einen kompletten Ausschnitt aus dem reziproken Raum abbildet, scharfe, schmale Reflexe hoher Intensität ohne Hinweise auf große Mosaizität oder Überstrukturreflexe.

Die Datensätze wurden an der Strahlführung D3 am HASYLAB gemessen, wobei mittels Si(111) Doppelkristallmonochromators eine Energie von 31 keV gewählt wurde. Das entpricht einer Wellenlänge von 0,4 Å. Ein Kollimator von 500 μm Durchmesser stellte einen parallelen Einfallsstrahl über das gesamte Kristallvolumen sicher. Durch einen Vergleich des linearen Absorptionskoeffizenten, dieser beträgt ca. 1000 μm [1] bei einer Dichte von 2,989 g/cm^3 [45], war sichergestellt worden, daß die Strahlintensität auf ihrem Weg durch den Kristall keine signifikante Schwächung erfuhr. Dieser Vergleich legte nahe, daß eine Absorptionskorrektur zu keiner deutlichen Verbesserung der Da-

[1] Quelle: `http://www-cxro.lbl.gov/optical-constants/atten2.html`

ten führen würde und daher zunächst darauf verzichtet werden konnte. Die Reflexintensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer in ω-Geometrie [47] von einem Pb-dotierten Plastikszintillationsdetektor [52] aufgenommen. Durch Verwendung dieses Detektors war sichergestellt, daß die hohen Zählraten, bedingt durch den relativ großen, stark streuenden Kristall, problemlos gemessen werden konnten. Die Meßzeit pro Reflex betrug 10 sec. Neben der einfallenden Intensität wurden in regelmäßigen Abständen zwei starke streuende Reflexe, der (-12,10,-2) und der (-10,12,0) Reflex immer wieder vermessen, um aus der sich so darstellenden zeitlichen Schwankung eine Korrektur der in der Zwischenzeit gemessenen Reflexe bezüglich anderer Einflüsse, wie mechanischer Schwankungen und Lageveränderungen zu ermöglichen.

Zusätzlich zu den erlaubten Reflexen wurden auch die nach der Raumgruppe Ia$\bar{3}$ verbotenen Reflexe k,l=2n in 0kl (Gleitspiegelebenen) vermessen. Hier zeigte sich in den meisten Fällen eine kleine aber signifikante Intensität für den dotierten Kristall. Die Profile einiger zufällig ausgewählter Reflexe wurden dabei noch einmal punktweise vermessen. Dabei zeigten sich jedoch keine Verbreiterungen oder auffällige Formveränderungen.

Die Reflexe des dotierten Kristalls wurden bis zu einem $\sin\theta/\lambda$=1,43 Å^{-1} (d=0,35 Å) vermessen, die des undotierten Kristalls bis $\sin\theta/\lambda$=1,16 Å^{-1} (d=0,43 Å). Die Datensätze erscheinen für Kristallographie an kleinen, hoch symmetrischen Kristallen sehr groß, die bisherige Erfahrung zeigt jedoch, daß eine hinreichende Menge Information bei der Wahl einer hohen Auflösung von fundamentaler Bedeutung ist.

Die so aufgenommenen Reflexe wurden daraufhin standardmäßig reduziert (unter Verwendung des Programms AVSORT [53]), wobei die oben erwähnte Driftkorrektur ausgeführt wurde und durch Vergleich der Intensitäten von äquivalenten Reflexen stark abweichende Reflexe entfernt wurden. Der sich daraus ergebende intrinsische R-Faktor lag bei 1,8 % für den dotierten und 1,9 % für den undotierten Kristall (2,8 % bzw 3,5 % inklusive in dieser Prozedur verworfener Reflexe). Bereits hier zeigte sich, daß der Datensatz des undotierten Kristalls, bedingt durch Intensitätsschwankungen des einfallenden Strahls, von etwas geringerer Qualität war.

Insgesamt wurden 3116 Reflexe für den undotierten und 8085 Reflexe für den dotierten Kristall für die weitere Auswertung übernommen.

Der dotierte Kristall wurde zusätzlich noch einmal mit einer herkömmlichen Röntgenröhre (MoK_α, λ= 0,7107 Å) an einem Kappa-Diffraktometer [47] vermessen. Die Messung wurde durchgeführt am Mineralogischen Institut der Universität Hamburg und diente der Bestätigung der Kristallsymmetrie. Die Reflexintensitäten wurden mit einem CCD-System während der kontinuierlichen Drehung des Kristalls aufgenommen. Der so erhaltene Datensatz ist deutlich kleiner, es wurde bis zu einem $\sin\theta/\lambda$=0,9 Å^{-1} (d=0,55 Å) gemessen, und enthält 500 Reflexe.

Zur Auswertung der mit Synchrotronstrahlung gemessenen Datensätze erweist sich eine Auflösung von 0,35 Å (INPUT-RES) als geeignet. Das entspricht einem Lösungsgitter von 40×40×40 Punkten bc. Zum Vergleich wurden auch Auflösungen von 0,28 Å (INPUT-RES, entsprechend 50×50×50 Punkten bc) und 0,5 Å (INPUT-RES, 30×30×30 Punkte bc) herangezogen. Höhere Auflösungen erscheinen in Anbetracht der vorhandenen Datenmenge nicht sinnvoll, da dies eine große Rechenzeit erfordert und darüber hinaus das Auftreten von Artefakten wahrscheinlicher macht. Als Modell wird die vollständige Sc_2O_3-Struktur, wie sie oben beschrieben wurde, verwendet. Beide Datensätze lassen sich mit einer Auflösung von 0,35 Å gut lösen, es ergibt sich für den undotierten Kristall ein R-Faktor von R=1,83 % und für den dotierten R=2,08 %. Die dabei gefundene Gesamtzahl der Elektronen ist mit 1058 bzw. 1120 Elektronen jeweils etwas zu hoch. Dies wurde schon mehrfach bei der Lösung anderer Datensätze beobachtet und wird als Eigenschaft von EDEN in Kap. 9 diskutiert. Mit einem Lösungsdurchlauf ohne Vorgabe der Symmetrie erreicht man im Falle des dotierten Kristalls eine leichte Verbesserung, was anhand des R-Faktors von R=1,7 % deutlich wird. Das deutet darauf hin, daß der Raum möglicher Lösungen klein ist und durch die verwendeten Randbedingungen (der gemessenen Streuamplituden und der Positivität) hinreichend genau definiert ist. Im Falle der höheren Auflösung (INPUT-RES=0,28 Å) erreicht man zu einen R-Faktor von R=2,0 % für den dotierten und R=1,4 % für den undotierten Kristall. Bei diesem Lösungsdurchlauf wird die Auflösung der gemessenen Daten bei 0,35 Å belassen. Es zeigt sich, daß eine Auflösung des Datensatzes, die geringer ist im Vergleich zum Lösungsgitter von EDEN, kein Problem darstellt. Im Falle einer geringeren Auflösung zeigt sich auch hier die schon vorher beobachtete Verringerung der Übereinstimmung: Der R-Faktor für den dotierten Kristall beträgt nur noch R=5,2 %.

In allen Fällen ist eine Korrektur der Extinktion erforderlich. Dazu werden die Datensätze zunächst mit dem am weitesten verbreiteten kristallographischen Verfeinerungsprogramm SHELXL [54] gelöst. Dabei werden nicht nur die Atompositionen bestimmt, sondern auch der Extinktionsfaktor EXX, der dann zur Korrektur der gemessenen Daten verwendet wird. Die halbempirische Korrekturformel ist in Anhang A (Gl. A.33) dargestellt. Andere Parameter wie anisotrope Debye-Waller-Faktoren werden nicht angepaßt. Als Positionen ergaben sich für Sc 8a (0 0 0) und 24d (0,25 0,2854 0) und für Sauerstoff 48e (0,1416 0,1310 -0,09503). Diese Ergebnisse finden sich zusammengefaßt auch in Tab. 8.1. Es zeigt sich dabei eine nahezu vollständige Übereinstimmung im Bereich der Meßgenauigkeiten. Als R-Faktoren ergeben sich für die mit SHELX gefundene Struktur R=2,03 % für undotiertes

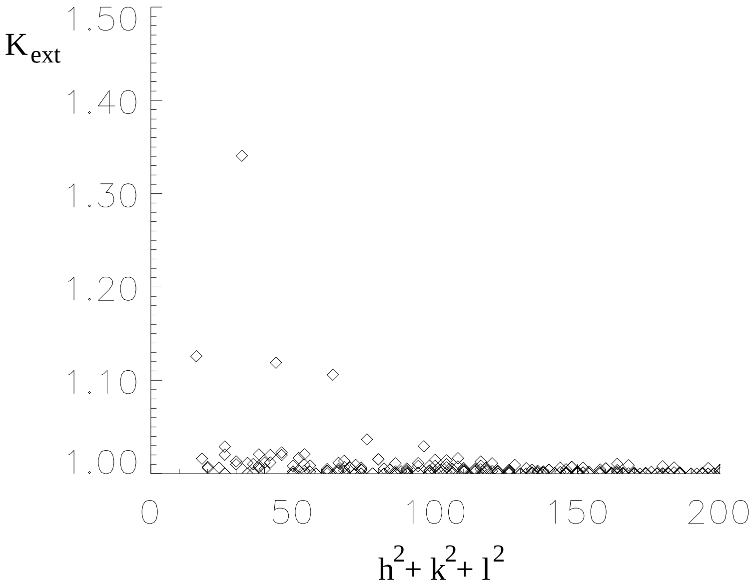


Abbildung 8.3: Die Extinktionskorrektur für Sc_2O_3 mit einem Extinktionsfaktor von EXX=0,42. Die gemessenen Streuamplituden werden korrigiert nach $|F_{neu}| = K_{ext}|F_{obs}|$ (vgl. auch Gl. A.33).

und R=2,51 % für dotiertes Sc_2O_3. Es ist auffällig, daß hier der R-Faktor der dotierten Struktur größer ist als der der undotierten, anders als bei den intrinsischen R-Faktoren und den mit EDEN gefundenen. Dies nimmt schon die später gemachte Beobachtung vorweg, daß der dotierte Kristall mit einem ungestörten Sc_2O_3-Gitter nicht vollständig zu beschreiben ist. Die Extinktionsfaktoren ergeben sich dabei zu EXX=0,048 für den dotierten und EXX=0,0358 für den undotierten Kristall. Dies spiegelt einen deutlichen Einfluß der Extinktion in Form einer Veränderung der Streuamplitude um mehr als 10 % in den stärksten Reflexen wider. Dies wird auch in Abb. 8.3 anschaulich dargestellt. Die Unterschiede zwischen dotiertem und undotiertem Kristall sind dagegen kaum merklich. Eine Extinktionskorrektur kann nicht mit EDEN vorgenommen werden. Daher werden die gemessenen Daten mit einem zu diesem Zweck entwickelten Programm korrigiert, bevor die Struktur mit EDEN gelöst wird. Zur Korrektur der Daten wird die gleiche Formel wie auch in SHELXL verwendet, diese jedoch invertiert und auf die gemessenen Daten angewandt (vgl. auch Anhang A). Dies ist möglich, da keine großen Teile der Struktur mehr als unbekannt gelten müssen.

Die an der Röntgenröhre gemessenen Daten werden ebenfalls sowohl mit SHELXL als auch mit EDEN ausgewertet. Der R-Faktor liegt hier bei nur

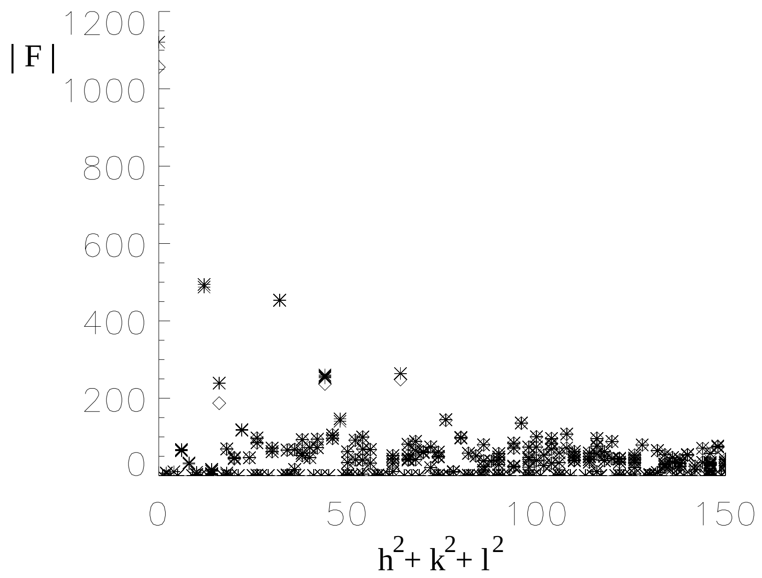


Abbildung 8.4: Die zur Auswertung verwendeten Streuamplituden des dotierten Sc_2O_3-Kristalls (Quadrate) und die mit EDEN gefundene Lösung (Sterne). Dargestellt ist nur ein Teil der gemessenen Reflexe. Einige Reflexe kleiner Beugungsvektoren konnten nicht vermessen werden oder mußten wegen starker Instabilität des Strahls verworfen werden.

R=5,8 %. Der Grund dafür ist sowohl in der geringen Zählstatistik zu suchen, bedingt durch die relativ schnelle Datenaufnahme (insges. ca. 1,5 h), als auch in der geringen Auflösung von 0,5 Å (INPUT-RES). Eine höhere Auflösung ist wegen der geringen Datenmenge nicht sinnvoll. Bei einer Verfeinerung mit SHELXL läßt sich ebenfalls ein R-Faktor von R≈ 2 % erzielen.

Ein deutlicher Unterschied zwischen den Lösungen von dotiertem und undotiertem Kristall zeigt sich im Vergleich. Vergleicht man zunächst die Lösung des undotierten Kristalls mit dem Modell, also der bekannten Sc_2O_3 Struktur (dies geschieht am einfachsten durch Bildung der Differenz), findet man keine fundamentale Abweichung. So ist in der Differenz lediglich eine etwas breitere Elektronendichteverteilung insbesondere der Sc Atome im gemessenen Datensatz zu erkennen. Diese äußert sich in der Differenz beider Elektronendichten, wie in Kap. 3 schon diskutiert, in einer kugelschalenförmigen Ansammlung von Elektronendichte, die symmetrisch um den Ort des Atoms herum verteilt ist. Dies ist für die Umgebung eines Atoms in Abb. 8.5 dargestellt. Eine solche Verteilung deutet auf einen Debye-Waller-Faktor hin, der etwas größer ist als der bei der Berechnung des Modells angenommene. Dies ist jedoch für die Lösungsfindung ohne Bedeutung.

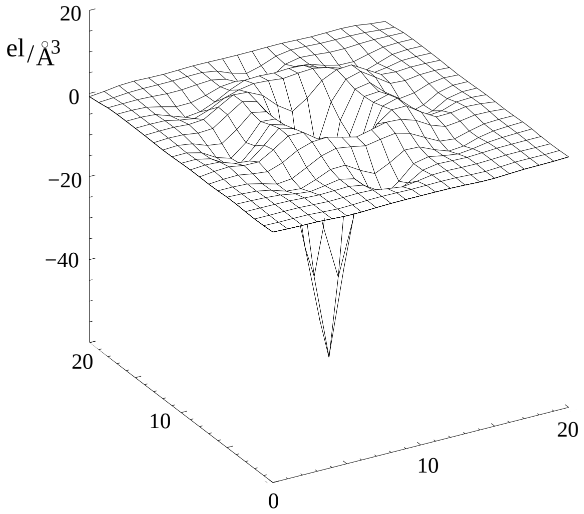


Abbildung 8.5: Differenz der von EDEN gefundenen Lösungen des dotierten und undotierten Kristalls im Bereich eines Sc-Atoms der Position 8a. Eine Einheit der X- und Y-Achse entspricht 0,1233 Å.

Die Breite der Elektronendichteverteilungen läßt sich aus der Darstellung in Abb. 8.6 ungefähr bestimmen. Dargestellt sind Schnitte durch das Maximum der Verteilung, also den Ort des Atoms. Der Abstand zweiter Punkte im Realraum entspricht dabei 1/80 der Gitterkonstanten, also $\Delta r/2$ oder 0,1233 Å. Man erkennt im eindimensionalen Schnitt eine etwas breitere Verteilung für das Sauerstoffatom. Die volle Breite der Verteilung (FWHM) beträgt für Sc ca. 3 Einheiten, entsprechend 0,37 Å, für Sauerstoff ca. 3,5 Einheiten, entsprechend ca. 0,43 Å. Diese Werte können jedoch nicht mit einem Debye-Waller-Faktor gleichgesetzt werden, sondern es muß berücksichtigt werden, daß die die Elektronendichte approximierenden Gaußfunktionen eine nicht zu vernachlässigende Breite von $\sigma_G = \sqrt{\eta}\Delta r$ haben (vgl. Kap. 2). Δr entspricht in dieser Darstellung zwei Gitterpunkten und mit η=0,6 ergibt sich eine volle Breite (FWHM) der Gaußfunktionen 0,32 Å oder 2,6 Einheiten in der Darstellung von Abb. 8.6. Die Differenz beider kann als Maß für die 'tatsächliche' Breite der Elektronendichte gelten, bedingt etwa durch die räumliche Ausdehnung innerer Schalen und eine Verbreiterung durch thermische Schwingung. Deren (gauß'sche) Breite liegt also für Sauerstoff bei ca. σ=0,075 Å, was nach [20] im Bereich typischer Debye-Waller-Faktoren liegt. Dabei ist jedoch zu betonen, daß diese Zahlen nur sehr vorsichtige Schätzungen sein können, da sich diese Größen bereits unterhalb der Meßgenauigkeit bewegen.

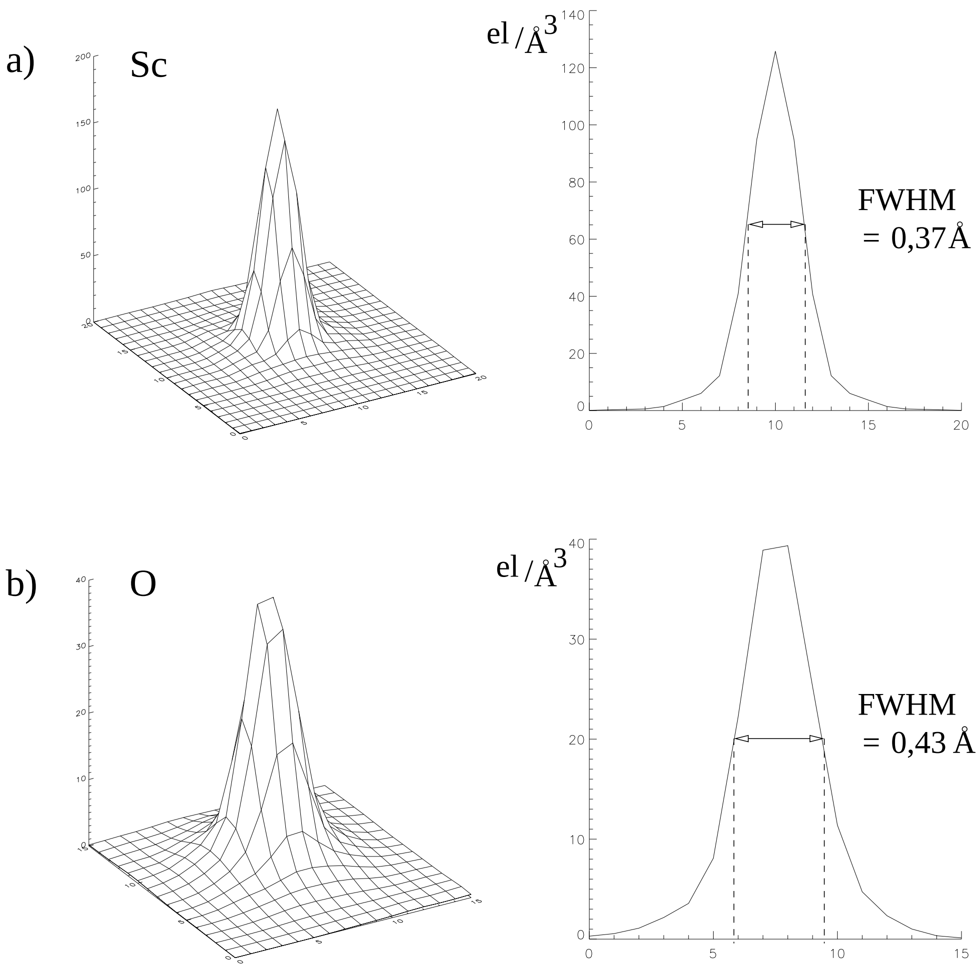


Abbildung 8.6: Die Verteilungen der Elektronendichte, wie sie von EDEN für den undotierten Datensatz gefunden wurden: a) ein Sc-Atom und b) ein Sauerstoffatom. Eine Einheit der Skala der X-Achse (bzw. X- und Y-Achse) entspricht 0,1233 Å ($\Delta r/2$).

In der Lösung des dotierten Kristalls beobachtet man diese Verbreiterung ebenfalls, sie erscheint hier allerdings in der Umgebung der Sc-Atome nicht symmetrisch, sondern es findet sich in einer definierten Richtung eine größere Ansammlung von Elektronendichte. Diese zusätzliche Elektronendichte im dotierten Kristall erscheint besonders deutlich, wenn man nun nicht die Differenz der Lösungen zum Modelldatensatz betrachtet, sondern die Differenz beider Lösungen, also $[n_p(\mathrm{Er{:}Sc_2O_3})$-$n_p(\mathrm{Sc_2O_3})]$ betrachtet. Aufgrund der identischen Meßbedingungen sind auch die Debye-Waller-Faktoren in beiden Datensätzen als gleich zu betrachten. In der Differenzbildung heben sich diese Einflüsse also auf. Die Abweichung in der Gesamtzahl der Elektronen spielt hierbei keine Rolle, da es sich vorerst nur um eine qualitative Aussage handelt, sie kann aber ausgeglichen werden. Ein exemplarischer Schnitt dieser Differenz (senkrecht zu $\vec{c}$-Achse des Kristalls) findet sich in Abb. 8.7, hier bei z=6/80. Dabei ist die zusätzliche Ansammlung von Elektronendichte quantitativ von ähnlicher Größe wie Schwankungen im Bereich der Atome und deshalb in der Differenz schwierig zu unterscheiden.

Da eine so kleine Schwankung bei den sehr großen Werte der Elektronendichte im Bereich der Atome keine signifikante Veränderung darstellen, ist es sinnvoll eine gewichtete Differenz zu bilden. Dabei werden die Differenzwerte auf die Elektronendichtewerte der undotierten Struktur normiert, d.h.

$$\frac{[n_p(\mathrm{Er{:}Sc_2O_3}) - n_p(\mathrm{Sc_2O_3})]}{[n_p(\mathrm{Sc_2O_3})] + c} \tag{8.1}$$

berechnet, wobei kleine Schwankungen im Bereich der Atome deutlich untergewichtet werden und so die zusätzliche Elektronendichte in der Nähe der Sc-Atome deutlicher zu lokalisieren ist. Der Konstante c kann beliebig gewählt werden (z.B. 0,1 el/Å^3). In dieser gewichteten Differenz, die für den gleichen Schnitt z=6/80 in Abb. 8.7 d) dargestellt ist, erkennt man nun sehr deutlich drei Positionen anstelle einer diffusen Ansammlung von Elektronendichte. Dies ist in Abb. 8.8 für die auch schon in Abb. 8.2 b) dargestellte Umgebung gezeigt. Für diese Abbildung wurde die gewichtete Differenz durch Faltung mit einer Gaußfunktion der Breite 0,24 Å verschmiert. Deutlich zu erkennen sind die jeweils drei Positionen, die sich in "Lücken" des Sauerstoffwürfels befinden. Insgesamt ergeben sich daraus 48 Plätze zusätzlicher Elektronendichte gemäß der Symmetrie des Kristalls als allgemeine Punktlage 48i (0,15 0,11 0,06) zu identifizieren. Diese Punktlage ist in Abb. 8.9 dargestellt und wird später noch eingehender diskutiert. Die Genauigkeit dieser Positionsbestimmung ist durch die Wahl der Auflösung (d.h. die Breite der Gaußfunktionen auf dem Lösungsgitter) bestimmt und wird in Kap. 9 diskutiert.

Mit Hilfe dieser Positionen ist es nun möglich, eine Aussage über die Elektronenzahl dieser Plätze zu machen. Es zeigt sich in Abb. 8.10, daß die hier

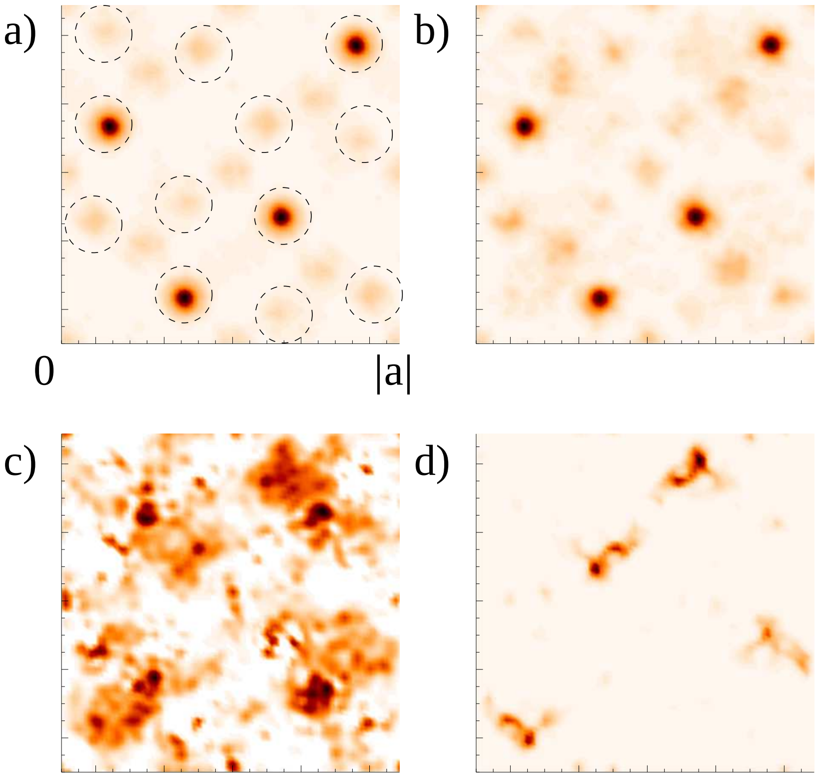


Abbildung 8.7: a) Schnitt durch die mit EDEN gefundene Lösung des undotierten Kristalls. Kreise deuten die Position der nächstgelegenen Sauerstoffatome an. Erkennbar sind auch noch die benachbarten Sc-Atome, die annähernd vier flächenzentrierte Gitter bilden. b) Schnitt durch die Lösung des dotierten Kristalls. c) Positive Differenz beider Lösungen. Neben Schwankungen im Bereich der Sc-Atome ist auch eine zusätzliche Ansammlung zwischen den Atomen erkennbar. d) Deutlicher wird diese Ansammlung von Elektronendichte in der gewichteten Differenz. Dabei ist z=6/80. Die Farbskala ist willkürlich aber linear gewählt. Dunkle Farben markieren hohe Werte.

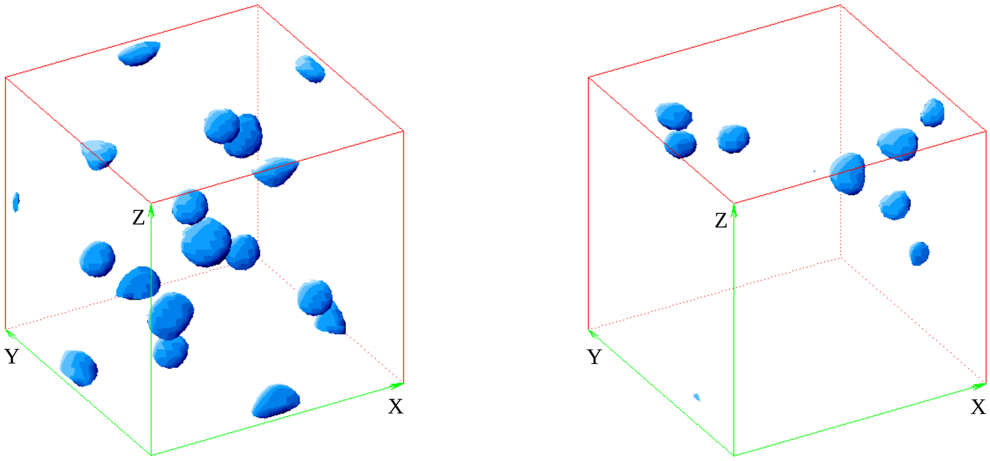


Abbildung 8.8: Links: Der bereits in Abb. 8.2 links dargestellte Ausschnitt aus der Elementarzelle, hier jedoch die von EDEN gefundene Lösung des undotierten Kristalls. Der Abschneidewert beträgt hier ca. 9 el/Å^3 (4,5 % des Maximalwertes). Rechts: Die Position der zusätzlichen Elektronendichte in der im Text beschriebenen Darstellung des gleichen Ausschnittes aus der Elementarzelle. Deutlich zu erkennen sind die "Lücken" in der Sauerstoffumgebung und die Anordnung der zusätzlichen Positionen in diesen Lücken.

beobachteten Elektronendichten sich mit Werten von $\approx$ 1 el/Å^3 signifikant vom Untergrund ($\approx$ 0,1 el/Å^3) abheben, jedoch vor dem Hintergrund der Sc-Atome mit einem Maximalwert von ca. 160 el/Å^3 nahezu verschwinden. In Anbetracht des Untergrundes und der Ausläufer der Elektronendichteverteilung benachbarter Atome ist die Bestimmung der Elektronenzahl dieser Plätze nur in einer Abschätzung möglich. Das Anpassen einer Gaußfunktion ist hier insbesondere wegen der nicht gaußförmigen Verteilung und der oben erwähnten Einflüsse benachbarter Atome nicht möglich. Daher wird zur Bestimmung der Elektronenzahl ein zu berücksichtigender Bereich in Form einer Maske definiert. Dies geschieht durch Faltung der gewichteten Differenz mit einer Gaußfunktion der Breite σ=0,25 Å und Wahl eines Abschneidewertes bei ca. 50 % des Maximalwertes. Die so identifizierten Werte der Elektronendichte werden aufaddiert und in Elektronenzahlen umgerechnet. Es ergibt sich dabei eine Elektronenzahl von 0,127 Elektronen pro Platz.

Die Bestimmung der Elektronenzahlen in den Positionen der Sc- und O-Atome ergab ebenfalls die erwarteten Werte, die jedoch - je nach verwendeter Methode - leicht voneinander abwichen.

Die so erhaltenen Werte müssen auch hier noch korrigiert werden, um den Beitrag des Untergrundes auszugleichen. Zur Bestimmung der Elektronen-

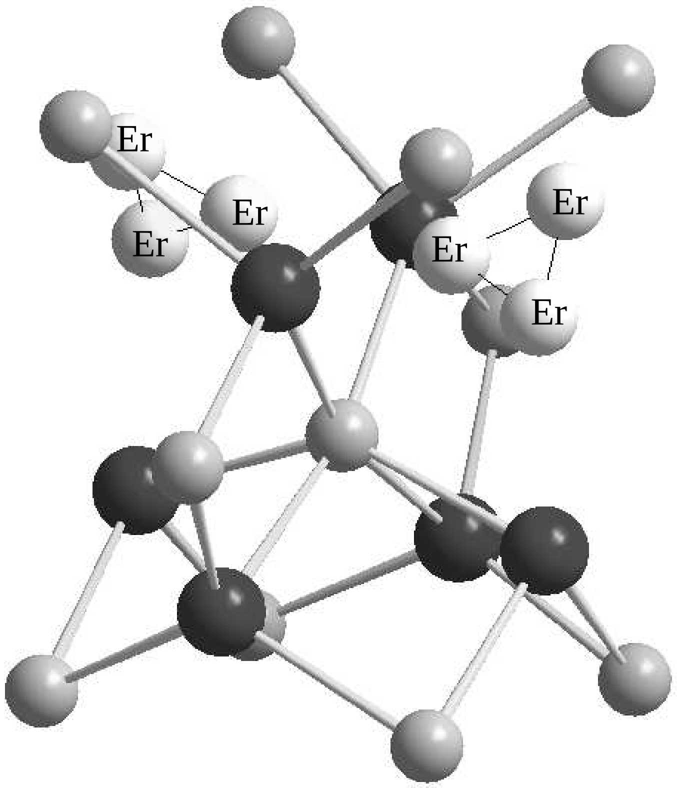


Abbildung 8.9: Schematische Darstellung der Er-Positionen in dem oben schon dargestellten Ausschnitt der Elementarzelle. Dunkle Kugeln entsprechen Sauerstoffatomen, mittelgraue Scandiumatomen. Erbium-Positionen sind hellgrau dargestellt und zur besseren Veranschaulichung durch dünne Linien verbunden.

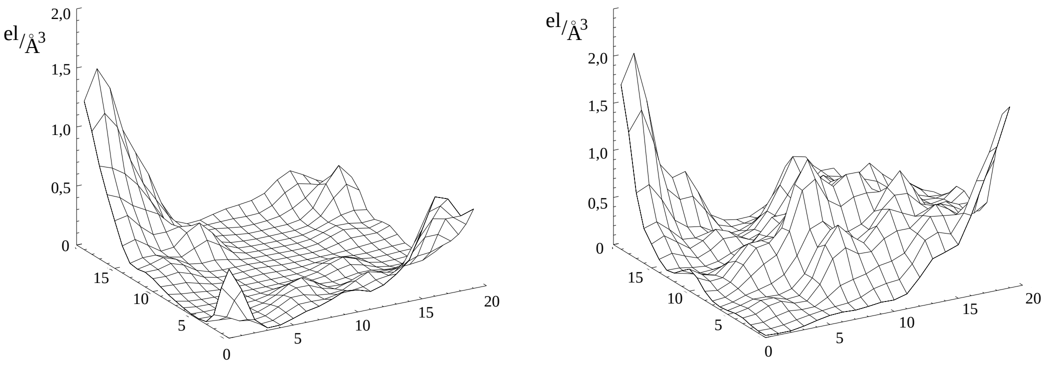


Abbildung 8.10: Links: Der Bereich einer zusätzlichen Elektronendichteansammlung im undotierten Kristall. Die Einheiten von X- und Y-Achse entsprechen 0,125 Å. Rechts: Der gleiche Ausschnitt im dotierten Kristall. Die Ansammlung von Elektronendichte ist schwierig zu lokalisieren, hebt sich aber signifikant vom Untergrund ab.

zahlen am Ort der Atome verwendet man den Datensatz mit einer Auflösung von 0,28 Å. Die Gesamtzahl der Elektronen stimmt mit F_0=1058,7 Elektronen sehr gut mit der erwarteten überein. Dabei finden sich beispielsweise im Sc (8a) 12,6 Elektronen, im Sc (24d) 12,35 Elektronen und im Sauerstoff 4,28 Elektronen. Rechnet man diese Zahlen hoch, unter der Annahme daß Sauerstoff 8 Elektronen enthalten müßte, erhält man auf 23,05 bzw. 23,5 Elektronen für die beiden Scandium-Positionen. Hier zeigt sich deutlich, wie willkürlich die absolute Elektronenzahl ist. Ebenso ist die Elektronenzahl an den Orten der Atome von der Wahl der Auflösung, der Abweichung der gefundenen Gesamtzahl der Elektronen vom theoretischen Wert und anderen Parametern, wie der Größe des bei der Zählung berücksichtigten Bereiches, abhängig. Es ist hier insbesondere nicht möglich, einen signifikanten Unterschied in der Besetzungszahl der beiden Sc-Positionen nachzuweisen. Es muß also weiter angenommen werden, daß beide Sc-Positionen im Rahmen dieser Meßgenauigkeit gleichberechtigt sind bezüglich des Auftretens von Fehlstellen. Diese sind zur Erhaltung der Ladungsneutralität erforderlich.

Um die Meßgegebenheiten als Ursache für ein Auftreten dieser zusätzlichen Elektronendichte auszuschließen, werden die an der Röntgenröhre gemessenen Daten auf gleiche Weise ausgewertet, wobei die Auflösung 0,5 Å (INPUT-RES) gewählt wird. Dabei ergibt sich ein R-Faktor von R=5,8 %. Die asymmetrische Verteilung der Elektronendichte konnte auch hier beobachtet werden, wenn auch etwas weniger deutlich, was auf die sehr geringe Datenmenge zurückzuführen ist. Das Auftreten von Artefakten konnte hier nicht beobachtet werden.

Das Ergebnis einer Lösung mit höherer Auflösung stellt sich ebenso dar. Das schließt eine Erklärung dieser Elektronendichte als Artefakte aus, da deren Auftreten stark mit der Anzahl der Punkte im Realraum zusammenhängt.

8.2 Eine mögliche Erklärung

An eine mögliche Erklärung für die beobachtete Elektronendichte muß ebenfalls die Anforderung gestellt werden, ein Modell für den Einbau von Erbium in Sc_2O_3 zu liefern.

Chemisch verhält sich das Lanthanid Erbium ähnlich wie Scandium, es wird als Er^{3+} in die Struktur eingebaut. Die Verbindung Er_2O_3 besitzt die gleiche Bixbyitstruktur mit einer Gitterkonstante, die mit 10,55 Å [45] etwas größer ist als die von Sc_2O_3, was auf den Ionenradius zurückzuführen ist, der für Erbium mit 0,89 Å deutlich größer ist als der von Scandium mit 0,75 Å [55]. Somit ist zu erwarten, daß Erbium als Dotierung in einem Sc_2O_3 Kristall substitutionell einen der Scandium-Plätze besetzt. Aufgrund des größeren Ionenradius von Erbium wäre dabei die Koordinationssphäre des Sauerstoffoktaeders verzerrt. Dabei kann keine große Verzerrung erwartet werden, da das Gitter der Bixbyitstruktur relativ "dicht" ist, bedingt durch starke Bindungen und eine relativ hohe Raumausfüllung ohne Lücken in der Struktur, wie sie beispielsweise bei anderen vergleichbaren Kristallen wie Saphir (Korund) auftreten [44]. Somit gibt es einerseits keine unausgefüllten Lücken, in denen Erbium eingebaut werden könnte, andererseits ist eine große Verzerrung einer Sauerstoffumgebung unwahrscheinlich, da wenig Raum für dieses 'Ausweichen' zur Verfügung steht. Für den substitutionellen Einbau von Erbium stehen zwei Scandium-Plätze verschiedener Symmetrie zur Verfügung. Es ist anzunehmen, daß diese Symmetrie auch von einem Erbium-Atom nicht aufgehoben wird, das die erste Koordinationssphäre verzerrt. Mit einer weiterreichenden Verzerrung oder einem - in irgendeiner Form asymmetrischen Einbau auf Scandium Plätzen ist zunächst nicht zu rechnen. Die Bildung von Clustern konnte in vergleichbaren Kristallen noch nicht beobachtet werden und ist auch in diesem Fall nicht zu erwarten.

In der hier vorgenommenen Untersuchung wäre ein solcher Einbau als eine Vergrößerung der Elektronenzahl auf den Sc-Plätzen zu identifizieren (vgl. auch Kap. 3). Dies ist in der Differenz beider Elektronendichten nicht zu beobachten - eher noch ist eine entgegengesetzte Tendenz zu erkennen. Dies deutet auf eine größere 'Unordnung' im dotierten Kristall, verglichen mit dem undotierten, hin. Stattdessen beobachtet man die oben bereits beschriebenen, zusätzlichen Ansammlungen von Elektronendichte, die in der

Nähe der 'Lücke' des Sauerstoff-Koordinationswürfels zu finden ist.

Nehmen wir an, es handele sich hierbei um die Er-Positionen. Zählt man die Elektronen in diesen Plätzen, ergeben sich, wie oben schon erwähnt, 0,127 Elektronen. Unter der Annahme, daß es sich dabei um Erbium handelt, entspricht dies einer Dotierung von ca. 0,2 % Erbium pro Platz oder 0,3 % der Atome, was in sehr guter Übereinstimmung mit den zu den Kristallen gemachten Angaben steht.

Vergleicht man dann die sich daraus ergebenden Bindungslängen zu den benachbarten Sauerstoffatomen, stellt man fest, daß diese - mit einer Ausnahme - größer geworden sind. Die Abstände eines Sc-Atoms (in 24d) zu seinen nächsten Nachbarn betragen 2,1726 Å, 2,128 Å und 2,083 Å. Von der zusätzlichen Position aus findet man als nächste Nachbarn ein Atom im Abstand von 2,09 Å, ein weiteres im Abstand von 2,22 Å. Einzig der Abstand zu einem der benachbarten Sauerstoff-Atome ist mit 1,567 Å auffallend zu klein. Die Bindungslänge von Erbium und Sauerstoff ergibt sich als die Summe ihrer Ionenradien (mit einem Sauerstoffradius von r=1,38 Å) als 2,24 Å. Dabei ist zu beachten, daß die Genauigkeit der Positionsangabe durch die Wahl Breite der Gaußfunktionen begrenzt ist.

Obwohl es zunächst für die Aussage, daß Erbium nicht auf Sc-Plätzen substitutionell eingebaut wird, keine Anhaltspunkte gab, scheint dies dennoch der Fall zu sein. Es wäre daher nicht verwunderlich, wenn das sehr große Erbium-Atom in den Sauerstoffoktaedern des dichten Sc_2O_3-Gitters keinen Platz fände und es das durch die geringe Konzentration an Dotieratomen wohlgeordnete Gitter auch nicht in ausreichendem Maße zu verzerren vermag. Für hohe Konzentrationen von Erbium ergibt sich möglicherweise ein anderes Bild, wenn sich durch die große Anzahl von Erbium-Atomen im Kristall stark verzerrte Bereiche bilden, in denen die Dotier-Atome problemlos eingebaut werden können. Dafür spricht auch, daß es für diese Kombination aus Dotierung und Wirtskristall nur gelang, Kristalle mit sehr niedriger Konzentration von Dotieratomen zu züchten [50].

Es stellt sich nun die Frage, wie sich der Einbau von Erbium auf den hier gefundenen Plätzen erklären läßt und was diese Plätze als besonders geeignet auszeichnet. Was diese Plätze vor allem auszeichnet, ist ein relativ großes Raumangebot, wenn man davon ausgehen kann, daß das auffallend nahe liegende Sauerstoffatom fehlt. Sauerstoffleerstellen sind in einem gezogenen Kristall nichts ungewöhnliches. Ein gewisses Maß ergibt sich aus thermodynamischen Überlegungen [56]. Die Fehlstellenkonzentration (im Gleichgewichtszustand) ist

$$n_{leer} = N e^{-\frac{E_p}{2k_B T}}, \tag{8.2}$$

wobei E_p die Bildungsenergie eines Leerstellenpaares, T die Temperatur und k_B die Bolzmannkonstante ist. Fehlt das hier in einem Abstand von 1,5 Å gelegene Sauerstoffatom in der lokalen Umgebung des Erbium-Atoms, hinterläßt dies in der Struktur eine Lücke, die von dem Erbium-Atom eingenommen werden kann. Es ist wahrscheinlich, daß die verbleibenden Sauerstoffatome in der Ebene der Leerstelle in gewissem Maße relaxieren. Abb. 8.11 zeigt die Sauerstoffatome in der Umgebung der Erbium-Position. Bei einem Vergleich der Bindungslängen mit den Atomabständen findet man, daß der freie Raum in dieser Umgebung hinreichend groß ist, ein Erbium-Atom aufzunehmen. Dabei erlaubt man den benachbarten Sauerstoffatomen eine Relaxation von ca. 0,1 Å. Diese Verschiebungen sind hier schwer zu beobachten, da der Abstand zweier Punkte in Abb. 8.10 ebenfalls 0,123 Å beträgt, bedingt durch die Auflösung. Verschiebungen dieser Größe liegen somit innerhalb der Ausdehnung eines Sauerstoffatoms und sind nicht aufzulösen. Die Beobachtung der Verschiebung eines Sauerstoffatoms wird weiterhin erschwert durch die geringe Elektronenzahl des Sauerstoffs verglichen mit der des Erbiums und die Tatsache, daß es sich bei der hier gefundenen Lösung um den 'mittleren Kristall' handelt, in dem alle 48 möglichen Erbium-Positionen überlagern. Dies wird auch in Abb. 8.9 deutlich. Zu jeder 'Lücke' in der würfelförmigen Sauerstoffsphäre gehören drei mögliche Erbium-Positionen, je nachdem, welches der benachbarten Sauerstoffatome fehlt.

Zusammenfassend läßt sich der Einbau von Erbium also durch seine Koppelung an Sauerstoff-Leerstellen beschreiben. Ein substitutioneller Einbau des vergleichbar großen Erbium-Ions auf Scandium-Plätzen ist offenbar nicht möglich. Stattdessen wird es in den frei gebliebenen Würfelecken der Sauerstoffkoordination eingebaut, wann immer der Platz durch eine benachbarte Fehlstelle groß genug ist.

Es ist nun sinnvoll abzuschätzen, ob die Fehlstellendichte in Sc_2O_3, wie es unter gegebenen Bedingungen gezogen wurde, ausreicht, um die hier eingebrachte Menge an Erbium auf diese Weise in den Kristall einzubauen. Diese Abschätzung ist nicht einfach, da ein großer Teil der Parameter nicht bekannt ist. Bei der Zucht dieser Kristalle wird eine Schmelze auf sehr hohe Temperaturen von über 2400 °C erhitzt und dann auf niedrigere Temperaturen abgekühlt. Da sich jedoch die Zahl der dabei entstandenen Defeke auch bei niedrigeren Temperaturen noch verringert, muß eine niedrigere Temperatur zur Abschätzung der Fehlstellenkonzentration angenommen werden. Nach empirischen Erkenntnissen ist dabei unterhalb einer Temperatur von 1000 °C keine merkliche Ausheilung von Defekten mehr zu beobachten, so daß dieser Wert als Grundlage für die hier gemachten Abschätzungen dienen kann. Die Fehlstellen-Bildungsenergie wird mit ≈ 1 eV angegeben [56]. Diese Zahlen ergeben nach Gleichung 8.2 eine Gleichgewichtskonzentration von $3{,}5 \cdot 10^{-4}$.

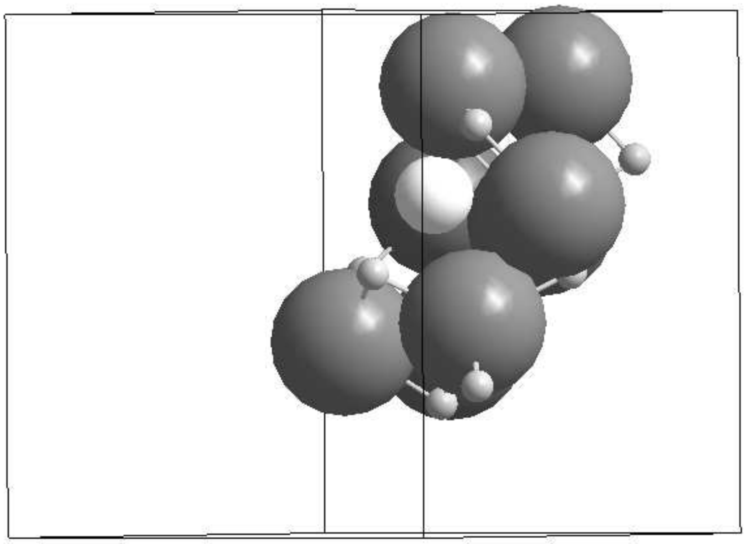


Abbildung 8.11: Die Umgebung eines Erbium-Atoms (weiß), wenn es auf die hier beschriebene Weise in den Kristall eingebaut wird. Dunkle Kugeln bezeichnen Sauerstoffatome, deren Radien ebenso wie der des Erbiums den Ionenradien entsprechen. Scandium-Atome (hell graue Kugeln) sind leicht verkleinert dargestellt. Man erkennt, daß sich das größere Erbium-Atom gut in die durch, die Sauerstoff-Leerstelle entstandene, Lücke einfügt. Zur besseren Orientierung sind die Kanten der Elementarzelle eingezeichnet. Die Blickrichtung entspricht etwa [110].

Diese Zahl erscheint zu klein, es ist aber zu beachten, daß sie den Zustand im Falle eines thermischen Gleichgewichts beschreibt, von dem der Kristall, bedingt durch das schnelle Abkühlen, weit entfernt ist, wie auch von [9] betont wird. Darüber hinaus hängt die Fehlstellenkonzentration stark von der Temperatur ab, die nicht genau zu bestimmen ist. Ebenso ist zu bedenken, daß die Anwesenheit und der Einbau von Erbium möglicherweise auch die Bildung von Sauerstoff-Leerstellen begünstigt. Daher ist es durchaus möglich, daß die tatsächliche Fehlstellenkonzentration in der gleichen Größenordnung liegt, wie die Dotierkonzentration.

Setzt man Ladungsneutralität voraus, treten Fehlstellen in ionischen Kristallen paarweise auf, meist sogar räumlich gekoppelt [9]. Demzufolge sollten auch Scandium-Leerstellen vorhanden sein, die ebenfalls durch den Einbau von Erbium beeinflußt wurden. Dabei stellt sich insbesondere die Frage, ob einer der beiden Scandium-Plätze wegen ihrer unterschiedlichen Symmetrie bei der Ausbildung von Leerstellen bevorzugt wird - ob also das Erbium als räumlich verlagerter 'Ersatz' für eine bestimmte Symmetrielage des Scandium-Gitters zu betrachten ist. Dies würde sich in der hier gebildeten Differenz der Elektronendichten durch eine unterschiedliche Elektronenzahl für die beiden Sc-Positionen bemerkbar machen. Es wurde zwar jeweils eine Abweichung der Elektronenzahlen beobachtet (s.o.), diese ist aber nicht als signifikant zu betrachten und hängt darüber hinaus von den bei der Bestimmung gewählten Parametern ab.

Die mit diesem Einbau verbundene Symmetrieänderung in der Umgebung eines Erbium-Atoms wirkt sich ebenfalls spektroskopisch aus. Untersuchungen dieser Art wurden an der Universität Hamburg durchgeführt [50], [57], [58] und verglichen elektronische Eigenschaften verschiedener Dotierungen in hochschmelzenden Oxiden, unter anderem Er (r_{Er}=0,89 Å) in Y_2O_3 (r_Y=0,9 Å), Lu_2O_3 (r_{Lu}=0,86 Å) und Sc_2O_3 (r_{Sc}=0,75 Å). Dabei wurde die Lebensdauer des Er-$^4S_{3/2}$ gemessen. Der Übergang aus diesem Niveau ist streng genommen nach den Auswahlregeln verboten, hat aber dennoch eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit. Diese wird wiederum von der Symmetrie der Umgebung im Wirtskristall beeinflußt, wobei gilt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit um so größer ist, je geringer die Symmetrie in der Umgebung des Atoms ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist umgekehrt proportional zur strahlenden Lebensdauer des Niveaus. Ein anderes Kriterium, daß den Vergleich verschiedener Sesquioxide erlaubt, ist der Einbaukoeffizient k. Ein Atom, dessen Ionenradius nahezu mit dem entsprechenden Atom des Wirtskristalls übereinstimmt, wird als nahezu vollständig (substitutionell) eingebaut werden.

Vergleicht man die Ionenradien, so müßte Erbium in Y_2O_3 und wahrscheinlich auch in Lu_2O_3 substitutionell eingebaut werden können, während man erwarten kann, daß dies in Sc_2O_3 wesentlich schwieriger ist.

In der Tat beobachtet man für Sc_2O_3 einen Einbaukoeffizienten, der mit 0,4 drastisch kleiner ist als der vergleichbare für Y_2O_3 und Lu_2O_3 mit 0,95 bzw. 0,9 für 1% Dotierkonzentration.

Auch die Entwicklung der Lebensdauer des Er-$^4S_{3/2}$-Niveaus zeigt einen unerwarteten Sprung mit geringer werdendem Ionenradius des Kations im Wirtskristall. So beträgt diese 73 μs in Y_2O_3, 66 μs in Lu_2O_3 aber nur 13 μs in Sc_2O_3. Die Verringerung der Lebensdauer ist, wie oben erläutert, durch eine Symmetrieerniedrigung in der Umgebung des Erbium-Atoms zu erklären. Diese würde durch einen Einbau von Erbium, gekoppelt an Sauerstoff-Leerstellen, wie er oben beschrieben wurde, erreicht, da der so gefundene Er Platz in 48e

	Y_2O_3	Lu_2O_3	Sc_2O_3
$r_{Kat.}$ (Å)	0,9	0,86	0,75
k (Dot.konz.)	0,95 (1 %)	1 (0,2 %); 0,9 (0,4 %)	0,4
$^4S_{3/2}$ τ (μs)	73	66	13
$^4F_{9/2}$ τ (μs)	20	12	1,8
$^4S_{3/2}$ σ_e (10^{-21}cm^2)	25	20	27

Tabelle 8.2: Vergleich einiger aus spektroskopischen Untersuchungen an Er-dotierten Sesquioxiden bestimmter Größen, nach [50]. Die Verbindungen unterscheiden sich durch verschieden große Kationenradien $r_{Kat.}$ der Seltenen Erden. Zum Vergleich damit hat Erbium einen Ionenradius von 0,89 Å. Weiterhin aufgeführt sind neben dem Einbaukoeffizienten k die Lebensdauern zweier Niveaus sowie eine Übergangswahrscheinlichkeit.

eine deutlich geringere Symmetrie hat als die Sc-Plätze 8a und 24d. Tabelle 8.2 faßt die aus [50] und [58] übernommenen Ergebnisse noch einmal zusammen.

Alles deutet also darauf hin, daß Er in Y_2O_3 und Lu_2O_3 substitutionell eingebaut wird, wobei eine leichte Verzerrung des Gitters, wie sie offenbar im Fall von Lu_2O_3 vorliegt, unproblematisch ist. Erbium dagegen unterscheidet sich hinsichtlich seines Ionenradius stark von Scandium. Es wird daher in Sc_2O_3 nicht auf einem substitutionellen Platz eingebaut, was eine Verzerrung des umliegenden Gitters notwendig machen würde. Stattdessen ist Erbium in der hier untersuchten Konzentration an eine Sauerstoff-Leerstelle gekoppelt. Diese verschafft dem Erbium Atom genügend Raum, seinen niedriger symmetrischen 48e-Platz in der frei gebliebenen Ecke des Sauerstoff-Koordinationswürfels einzunehmen. Dies wird sehr deutlich in Abb. 8.11. Dies erklärt auch die relativ geringe maximal mögliche Dotierkonzentration für Erbium in Sc_2O_3 von weniger als 0,5 %. Sie liegt nach Abschätzungen in der gleichen Größenordnung wie die Konzentration der Sauerstoff-Leerstellen.

Um diese Frage des Einbaus in unterschiedlichen Symmetrieplätzen weiter zu verfolgen, wäre es aussagekräftig, Er:Lu_2O_3 mit der gleichen Methode zu untersuchen.

Kapitel 9

Eine kritische Diskussion

In den vorigen Kapiteln wurde anhand verschiedener Beispiele die Anwendbarkeit des in Kap. 3 beschriebenen Ansatzes sowie die Funktionsweise EDENs für Problemstellungen an kleinen, hoch symmetrischen Kristallen untersucht und demonstriert. Dabei wurden sowohl simulierte als auch gemessene Datensätze verschiedener Größen verwendet, deren Ergebnisse hier noch einmal kurz zusammengefaßt werden sollen. In der darauf folgenden Fehlerdiskussion sollen die in Kap. 3 aufgeworfenen Fragen insbesondere hinsichtlich Genauigkeit und Aussagekraft der mit EDEN gefundenen Lösungen beantwortet werden.

Als grundlegende Aussagen kann die große Stabilität EDENs herausgestellt werden. Diese war ein erstes Ziel der Tests, die mit einem simulierten Datensatz durchgeführt wurden und zeigte sich auch in allen weiteren Problemstellungen. Fehlende Konvergenz oder eine falsche Lösung konnte nicht beobachtet werden. Eine Ausnahme bilden selbstverständlich unzureichende oder falsche Problemvorgaben. Dabei ist die Entwicklung der Kostenfunktion das wichtigste Kriterium zur Beurteilung der gefundenen Lösung. Am anfälligsten reagiert der Algorithmus EDENs nach diesen Erfahrungen auf eine nicht ganz korrekt angepaßte Auflösung. Diese muß mit aller Sorgfalt angeglichen werden, wobei es sich häufig als nötig erwies, sie in mehreren Iterationen zu optimieren. Bei der Wahl der Auflösung des gemessenen Datensatzes in Übereinstimmung mit der in EDEN gewählten Auflösung mußte das zu diesem Zweck vorgesehene Hilfsprogramm APODIZE durch einen anderen Ansatz ersetzt werden. Als sehr erfolgreich erwies sich auch die schrittweise Lösung, wobei nach einem Lösungsdurchlauf die Auflösung des Datensatzes korrigiert wurde und die Lösung als Startmodell für den nächsten Durchlauf verwendet wurde. Die absolute Skalierung erwies sich dagegen bei den hier untersuchten Problemstellungen nicht als kritischer Parameter, da in den hier untersuchten Problemstellungen der größte Teil der Struktur als bekannt gilt. Auf diese Weise läßt sich auch die absolute Skalierung des Datensatzes, d.h. eine vernünftige Wahl des Wertes für F_0 durch Vergleich mit dem berechneten Modell erreichen. Das Benutzerhandbuch von EDEN weist ebenfalls ausdrücklich auf die Wichtigkeit einer sorgfältigen Skalierung und Auflösungsanpassung hin [59]. Dies kann nur bestätigt werden.

Auch ein unterbestimmtes Gleichungssystem wirft nach den hier gemachten Erfahrungen keine grundlegenden Probleme auf. Dies wurde anhand des Cuprit-Datensatzes studiert, wobei sich die Annahme bestätigte, daß mit zunehmender Unterbestimmtheit des Gleichungssystems auch die Unbestimmtheit der Lösung zunimmt. Diese Unbestimmtheit manifestiert sich im Auftreten von Artefakten. Die Störung des Startmodells erwies sich als hilfreich bei der Identifikation der Artefakte. Es kann aber nicht angenommen werden, daß sich durch dieses Vorgehen fehlende Information in beliebigem Ausmaß ersetzen läßt.

Der wohl größte Vorteil EDENs, die Modellfreiheit, zeigte sich in den Untersuchungen der nicht-stöchiometrischen Verbindung $Ca_{0.65}Ho_{0.35}F_{2.35}$. Die geschickte Wahl der Parametrisierung, den Methoden der Bildrekonstruktion entliehen, ermöglicht es, eine Lösung der Struktur zu finden, ohne Annahmen über den unbekannten Teil machen zu müssen. In dieser Hinsicht ist die Bezeichnung des unbekannten Anteils als Urheber einer 'Objektwelle' und die dadurch hergestellte Verbindung zur Holographie völlig gerechtfertigt. Die kristallographische Fragestellung, die sich hinter diesem Datensatz verbarg, konnte hier leider nicht umfassend gelöst werden. Dies war jedoch auch nicht das vorrangige Anliegen dieser Arbeit.

Den Abschluß bildete die Untersuchung von $Er{:}Sc_2O_3$ als einer Fragestellung, die dem eigentlichen Ziel dieser Arbeit entsprach. Bei der Behandlung dieses Datensatzes trat als weiterer Einfluß der der Extinktion zu tage. Auch hier konnte gezeigt werden, daß dieser leicht zu erkennen und zu eliminieren ist, sofern ein großer Teil der Struktur bekannt ist. Dabei erweist sich eine Lösung in mehreren Iterationen, wie sie oben beschrieben wurde, als unabdingbar. Am Beispiel dieser sehr kleinen Störung zeigte sich eindrucksvoll, wie gerade durch die Berücksichtigung der (Phaseninformation enthaltenden) Interferenzterme in Verbindung mit einem sorgfältig gemessenen Datensatz auch die Auflösung solcher Streubeiträge erlaubt. Darüber hinaus ergab sich aus dieser Untersuchung ein Modell zur Erklärung des Einbaus verschiedener seltener Erden in Kristallen der Bixbyitstruktur, wie z.B. Sc_2O_3, Lu_2O_3, usw. und der damit verbundenen spektroskopischen Eigenschaften. Erbium wird demnach nicht substitutionell anstelle von Scandium in den Sc_2O_3-Kristall eingebaut, sondern ist an eine Sauerstoff-Leerstelle gekoppelt. Die dadurch enstehende Lücke ist hinreichend groß, um das relativ große Erbium-Atom aufnehmen zu können. Dabei zeigte sich allerdings auch, daß die hier untersuchte Stuktur in Verbindung mit dem dazu gemessenen Datensatz bereits eine Problemstellung in der Nähe der Auflösungsgrenze dieser Methode darstellt. Die Genauigkeit der mit EDEN gefundenen Lösungen soll daher im Folgenden noch genauer diskutiert werden.

Dabei gibt es *die* Auflösungsgrenze in EDEN prinzipiell nicht. Die Approximation durch Gaußfunktionen kann theoretisch beliebig verfeinert werden und auch die Genauigkeit anderer hier vorgestellter Methoden erreichen, wobei sie jedoch immer noch modellfrei bleibt. Auf der praktischen Seite ist die Auflösungsgrenze sehr wohl zu definieren durch die Menge an verfügbarer Information sowie die Meßgenauigkeit in den Streuamplituden, was unten noch eingehender diskutiert wird. Erste Ansätze, die Auflösung zu erhöhen, ohne dabei die Menge der erforderlichen Information ins unerreichbare zu steigern, wurden z.B. mit der Option HIGH-RES in EDEN erfolgreich getestet und stellen eine Perspektive für zukünftige Anwendungen dar.

Die Diskussion von Genauigkeit und Aussagekraft der mit EDEN gefundenen Lösungen beinhaltet mehrere Aspekte, wie dies in Kap. 3 bereits angedeutet wurde.

Als Lösung wird die Bestimmung der Elektronendichte ρ am Ort $\vec{r}$ betrachtet, die sich als Fouriertransformierte der Streuamplituden und der korrekten Phasen ergibt (vgl. Gl. 4.2). Während über die Phasen aus der Messung i.a. nichts bekannt ist, sind die Amplituden im Rahmen einer ihr eigenen Standardabweichung $\sigma(F_h)$ bekannt. Lipson und Cochran [27] diskutieren deren Einfluß auf die Genauigkeit bei der Bestimmung der Elektronendichte $\sigma(\rho)$ und des Ortes des Atoms $\sigma(x_n)$. Sie entwickeln dabei Näherungsformeln, unter anderem für den (vereinfachten) Fall, daß die statistische Abweichung der gemessenen $|F_h|$ einen konstanten Prozentsatz betrage, also daß gilt:

$$\sigma(F_h) = K|F_h|. \tag{9.1}$$

Weiter wird angenommen, daß sich Ladungsdichte im Bereich eines Atoms nach Lipson und Cochran (ursprünglich Booth [60]) als gaußförmig approximiert werden kann nach:

$$\rho(r) = Z\left(\frac{p}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-pr\right]. \tag{9.2}$$

Dabei ist Z die Kernladungszahl und p die Breite der Verteilung. Die Standardabweichungen für die Bestimmung der Elektronenzahl ρ_0 und der Lage x_n eines Atoms (letztere geht auf Booth zurück) ergibt sich aus der Berechnung der Standardabweichung.

$$\sigma(\rho_0) = K\left(\frac{p}{2\pi}\right)^{\frac{3}{4}}\left(\frac{1}{V}\sum_{n=1}^{N} Z_n^2\right)^{\frac{1}{2}} \tag{9.3}$$

$$\sigma(x_n) = \frac{K}{\sqrt{2}Z_n}\left(\frac{\pi}{2p}\right)^{\frac{5}{4}}\left(\frac{1}{V}\sum_{n=1}^{N} Z_n^2\right)^{\frac{1}{2}} \tag{9.4}$$

Der Ansatz EDENs ist etwas anders. Es ist daher sinnvoll, die mit EDEN erreichte Genauigkeit abzuschätzen und mit der oben diskutierten zu vergleichen.

Die Zahl der Elektronen in einer Lösung von EDEN ist bestimmt durch die Elektronenzahl in einem Volumenelement, d.h. die Elektronenzahl pro Pixel n_p und die Gesamtzahl der Elektronen, das gefundene F_0. Es konnte beobachtet werden, daß in leeren Bereichen der Elementarzelle ein (relativ konstanter) Untergrund auftritt, der im Algorithmus begründet liegt und aus der Erfüllung des Positivitätskriteriums resultiert. Dieser liegt in den hier untersuchten Datensätzen im Bereich zwischen 0,01 und 0,1 el/Å^3. Die als Erbium-Positionen identifizierten Maxima erreichten dagegen Werte von 1 el/Å^3. Die Auflösungrenze ist in realistischen Fällen wie diesen also bei 0,1 el/Å^3 anzusiedeln. Eine andere Größe, die direkt mit diesen Werten zusammenhängt, ist die Gesamtzahl der gefundenen Elektronen. Hier beobachtete man häufig groß erscheinende Abweichungen nach oben. Diese sind allerdings nicht so erstaunlich, wie sie erscheinen, hält man sich vor Augen, daß in den meisten Fällen zwischen 95 und 99 % der Volumenelemente in der Elementarzelle weniger als 0,1 Elektronen enthalten. Das heißt, in den hier untersuchten Fällen ist fast die gesamte Elementarzelle 'leer'. Erlaubt man in diesen Teilen einen kleinen, aber positiven Untergrund von 0,01 el/Å^3, ergibt sich bereits bei einem Gitter von 10×10×10 Gitterpunkten und 1 Å Gitterkonstante ein Elektronenüberschuß von fast 10 Elektronen. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß unter realistischen Umständen eine Auflösung von 0,1 el/Å^3 erreicht werden kann, was hinreichend ist, um den Einfluß von Dotierungen im verwendeten Bereich aufzulösen. Dabei darf die Gesamtzahl der Elektronen nicht überbewertet werden, sondern muß im Zusammenhang mit der angestrebten Auflösung gesehen werden. Die in Gleichung 9.3 angegebene Genauigkeit für die Elektronenzahl eines Atoms ist nicht ohne weiteres auf die Genauigkeit der Elektronenzahl in einem Volumenelement zu übertragen. Nimmt man jedoch die Breite einer Verteilung mit 0,37 Å FWHM an (entsprechen einer Gauß'schen Breite von 0,22 Å, vgl. Abb. 8.6 a)) und den mittleren prozentualen Fehler in den gemessenen Amplituden mit (maximalen) 1 %, ergibt sich 0,1 el/Å^3. Das entspricht auch dem empirischen Ergebnis für die Genauigkeit der Elektronendichte in einem Volumenelement.

Diese Abschätzungen enthalten einen rein statistischen Meßfehler und berücksichtigt in keiner Weise systematische Fehler. Da die abgeschätzte Genauigkeit der mit EDEN berechneten Lösung aber über den aus dem statistischen Fehler der Messung bestimmten Genauigkeiten liegt, (siehe dazu auch die Genauigkeit der Positionsbestimmung unten) liegt der Schluß nahe, daß systematische Fehler hier ein stärkeres Gewicht haben.

Das Auftreten eines Untergrundes wurde bereits als systematischer Fehler erwähnt. Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Fehler entsteht bei der Approximation der Elektronendichteverteilung durch Gaußfunktionen. Dies wurde auch in Kap. 7 beobachtet. Die Grenze dieser Approximierbarkeit wirkt sich insbesondere dann aus, wenn die Breite der Gaußfunktionen nicht deutlich unter dem Radius des Atoms (vgl. Anhang A) liegt. Der Einfluß dieser Breite zeigt sich deutlich an einem abnehmenden R-Faktor bei einer Erhöhung der Auflösung. Eine gute Approximation wird daher um so schwieriger, je breiter die Gaußfunktionen und je weiter das Atom zwischen den Gitterpunkten des Lösungsgitter liegt (vgl. Szöke in [5]). Um eine zufriedenstellende Approximation bei atomarer Auflösung erreichen zu können, erscheint es nötig, daß der Atomradius mindestens 3 Gaußfunktionen entspricht.

Eine beliebige Erhöhung der Anzahl der Gitterpunkte und damit eine Verringerung der Breite der Gaußfunktionen ist jedoch wegen des daraus folgenden Auftretens von Artefakten nicht möglich. Es ist daher notwendig, eine möglichst geringe Auflösung zu wählen. In Kap. 7 wurde gezeigt, daß Artefakte sich als eine Ansammlung von Elektronendichte manifestierten, deren Maximalwerte leicht im Bereich der hier untersuchten Phänomene liegen können.

Ein weiterer systematischer Fehler geht vom Einfluß der Extinktion auf die gemessenen Reflexintensitäten aus. Wie bereits erwähnt, stellt die Extinktion für den hier verfolgten Kreis von Problemstellungen aber die geringsten Schwierigkeiten dar. Der Einfluß von Extinktion ist wegen ihrer Abhängigkeit $\propto |F_h|$ bei hinreichend bekannter Kristallstruktur leicht zu identifizieren und iterativ zu korrigieren. Dies stellt für EDEN insbesondere deshalb keine Schwierigkeit dar, da einzelne Reflexe durch Vergrößerung der Standardabweichung künstlich untergewichtet werden können.

Weitere systematische Fehlerquellen, die in der Methode der Messung begründet liegen können, werden in den meisten Lehrbüchern der Kristallographie z.B. [61], [20] erläutert.

Neben der Genauigkeit der Elektronenzahl ist auch die Genauigkeit bei der Bestimmung der Position eines Atoms von Bedeutung. Die Elektronendichte eines Atoms kann, wie schon oben erwähnt, in guter Näherung als eine gaußförmige Verteilung betrachtet werden. Das Maximum dieser Verteilung markiert dabei den 'Ort' des Atoms, dessen Koordinaten als seine Lage bezeichnet werden. Diese werden meist als fraktionale Koordinaten, d.h. als Bruchteile der Translationsvektoren des Kristallgitters angegeben. Beschränkt man sich in der Diskussion auf rechtwinklige Koordinatensysteme, sind die Gaußfunktionen in der Darstellung EDENs auf einem regelmäßigen, innenzentrierten Gitter angeordnet. Dies bedeutet in einem Lösungsgitter mit Abständen Δr (vgl. Kap. 2) einen minimalen Abstand zweier Gaußfunktionen von $\Delta r \cdot \sqrt{3}/2$ in Richtung der Raumdiagonalen. Benachbarte Gaußfunktionen in Richtung der Kristallachsen haben einen Abstand von Δr, wobei ihre Breite $\sqrt{\eta}\Delta r$ beträgt. Die Auflösungsgrenze ist also durch die Breite der Gaußfunktionen gegeben und hängt dadurch direkt mit der gewählten Auflösung zusammen. Mit der graphischen Aufbereitung in REGRID wird zwischen den benachbarten Gaußfunktionen interpoliert, wobei der Abstand zweier Punkte $\Delta r/2$ beträgt. Dies kann ebenfalls als Auflösungsgrenze betrachtet werden. Die Genauigkeit einer Lage kann also in jeder Dimension nur mit einer Genauigkeit von $\Delta r/2$ angegeben werden.

Vergleicht man diese Genauigkeit mit der aus der statistischen Abweichung der Messung erreichbaren, wiederum ohne mögliche systematische Fehler zu berücksichtigen, zeigt sich eine deutliche Diskrepanz. So beträgt im Sc_2O_3-Datensatz der Abstand der Bildpunkte $\Delta r/2$=0,1233 Å. Aus Gl. 9.4 berechnet sich die Genauigkeit der Lage für ein Sc-Atom mit den oben schon gewählten Parametern zu $\sigma(x_{Sc})$=$6 \cdot 10^{-5}$ Å, für ein Sauerstoffatom zu $\sigma(x_O)$=$2 \cdot 10^{-4}$ Å. Dies ist deutlich besser als die mit EDEN erreichte Genauigkeit. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Stärke EDENs nicht in einer exakten Bestimmung der Atompositionen liegt. Hier müssen deutliche Ungenauigkeiten in Kauf genommen werden.

Zu einem ähnlichen Schluß kommt man bei der Bestimmbarkeit des Debye-Waller-Faktors eines Atoms. Es konnte in Kap. 8 zwar gezeigt werden, daß es gut möglich ist, Aussagen über die Breite einer Verteilung zu machen ebenso wie über Symmetrie dieser Verteilung. Es ist jedoch schwierig, den Debye-Waller-Faktor, wie er in der Kristallographie verwendet wird, selbst anzugeben, da ein solcher Parameter nur implizit in der Anpassung der Auflösung verwendet wird und insbesondere mit Hinblick auf die prinzipiell begrenzte Auflösung nicht mit hinreichender Genauigkeit extrahiert werden kann.

Die Annahme der Beschränkung einer Störung auf eine Elementarzelle hat sich für das System Er:Sc_2O_3 im Rahmen der hier erreichbaren Genauigkeit hinsichtlich möglicher Verschiebungen als völlig zutreffend erwiesen.

Es konnte gezeigt werden, daß es mit dem Modell eines ‘mittleren Kristalls’ möglich ist, Information über die Struktur statistisch verteilter Punktdefekte in einem Kristall alleine aus den gemessenen Intensitäten der Braggreflexe zu gewinnen. Die dabei konservierte Phaseninformation hat ihren Ursprung in der kohärenten Überlagerung der Streubeiträge der bekannten Kristallstruktur und der unbekannten Defektstruktur. Dies ist vergleichbar mit einem der Information eines Hologramms. Es konnte außerdem gezeigt werden, daß das Programmpaket EDEN die einem solchen Streubild zugrunde liegende Struktur zuverlässig zu rekonstruieren. Dabei ist es nicht notwendig, ein Modell für die unbekannte Defektstruktur anzunehmen. Damit unterscheidet sich der Ansatz deutlich von kristallographischen Verfeinerungsmethoden. Die praktische Anwendbarkeit dieses Ansatzes konnte an dem System Er:Sc_2O_3 demonstriert werden.

Kapitel 10

Zusammenfassung, Ausblick und ein paar Spekulationen

Eine Zusammenfassung des experimentellen Aspektes dieser Arbeit wurde bereits gegeben und wird daher hier nur noch in Kürze angeführt.

- Es konnte gezeigt werden, daß der dem Programmpaket EDEN zugrunde liegende Ansatz geeignet ist, die Struktur von Punktdefektstrukturen in anorganischen Kristallen zu untersuchen.
- Es konnte eine Vorgehensweise entwickelt werden, die es erlaubt, das EDEN für Problemstellungen an hoch symmetrischen Kristallen kleiner Gitterkonstante zu nutzen. Dazu mußten Teile des Programmpaketes ersetzt werden.
- Anforderungen an die zugrunde liegenden Daten sowie die Aussagekraft der erhaltenen Lösung konnten definiert werden.
- Die Stabilität des verwendeten Algorithmus konnte anhand von simulierten Datensätzen gezeigt werden.
- Anhand eines präzise gemessenen Datensatzes von Cuprit konnte der Einfluß der Auflösung auf die erhaltene Lösung gezeigt und Strategien zur Unterdrückung von Artefakten demonstriert werden.
- Die neu entstandene Option "HIGHRES" erwies sich als ein erfolgreicher erster Schritt zur Approximation der Elektronendichte im Bereich von Atomen bei hoher Auflösung.
- Ein Datensatz einer nicht-stöchiometrischen Verbindung illustrierte den Vorteil eines modellfreien Ansatzes durch Auffinden kleiner Ansammlungen von Elektronendichte ohne die Verwendung weiterer Annahmen.
- Die Struktur von statistisch verteilten Punktdefekten, hervorgerufen durch eine Erbium-Dotierung in einem Sc_2O_3 Kristall konnte mit diesem Ansatz aufgeklärt werden. Daraus ergab sich ein Modell zur Erklärung des Einbaus von Erbium in verschiedene Sesquioxide.

Als eine abschließende Beurteilung des bei der Auswertung verwendeten Programmpakets kann festgestellt werden: EDEN ist eine gelungene Verbindung kristallographischer Methoden der Phasenbestimmung mit den als sehr effektiv bekannten Algorithmen der Bildrekonstruktion. Die Parametrisierung erlaubt eine modellfreie Rekonstruktion auch kleiner unbekannter Anteile der Struktur durch die Berücksichtigung der Interferenzterme.

Die Genauigkeit dieser Lösung liegt unter der der Phasenverfeinerungsalgorithmen der Kristallographie, kann diese also nicht ersetzen. Dagegen kommt EDEN mit einem Minimum von Annahmen aus und ist durch die

Anpassung der Phasen aussagekräftiger als die Differenz-Fouriersynthese. Der Algorithmus EDENs zeichnet sich durch große Stabilität aus, wie dies auch für die Algorithmen der Bildrekonstruktion zutrifft. Dabei erlaubt die Berücksichtigung des Selbstinterferenzterms in der äußeren Schleife das Auffinden einer Lösung, auch wenn diese nicht nahe am Startwert liegt.

Hier liegt auch der systematische Hauptunterschied zur (Gabor-) Röntgenholographie, die ohne Iterationen die Lösung des linearisierten Gleichungssystems unter Vernachlässigung eben dieses Selbstinterferenzterms findet. Dies ist im Falle periodischer Strukturen prinzipiell nicht möglich. Ein weiterer Unterschied liegt in der unterschiedlichen Referenzwelle. Diese ist in der Gabor-Holographie eine Kugelwelle, in EDEN die (komplizierte) Wellenfront der Streuung einer ebenen Welle an einem (periodischen) Teil der Struktur, wobei die Verwendung unterschiedlicher Koordinatensysteme nur eine äußerliche Differenz darstellt.

Mit der Holographie gemeinsam ist in EDEN der Prozeß des Auffindens einer Lösung des linearisierten Gleichungssystems (in der inneren Schleife), die jedoch in der Rekonstruktion nach Barton durch eine inverse Fouriertransformation geschieht und damit auch nicht an weitere Randbedingungen im Realraum gebunden ist.

Insofern gibt es auch keine Überschneidung in den möglichen Problemstellungen der Röntenholographie und EDENs. Erstere erlaubt die Rekonstruktion der einzelnen Umgebung eines Atoms aus einem kontinuierlichen Streubild, letztere die Rekonstruktion einer periodischen (oder mittleren periodischen) Struktur aus einem Bragg-Streubild.

In der Röntgenholographie tritt häufig auf das Problem eines sehr kleinen Meßsignals durch geringe Streuintensität auf. Dem Wunsch nach höherer Intensität im gemessenen Hologramm wird man dabei durch (inkohärente) Überlagerung mehrerer einzelner Hologramme identischer Objekte gerecht. Verwendet man dabei jedoch einen Kristall, erkauft man sich diese höhere Intensität mit einer Periodizität innerhalb der Umgebungen. Obwohl die Emission von Fluoreszenz inkohärent ist, spiegelt sich die Periodizität in der Streuung wider. Dies widerspricht dem Ansatz der Holographie und äußert sich im gemessenen Hologramm durch das Auftreten von Kossellinien.

Zur Lösung dieses Problems sind zwei Richtungen denkbar:
1.) Höhere Intensitäten des der einfallenden Welle. Diese werden in der Zukunft zur Verfügung stehen. Ein Ansatz ist daher die Untersuchung tatsächlich geeigneter Objekte, wie einzelner, größerer Objekte mit geringerer Auflösung oder wohl hinsichtlich der Rotation, nicht jedoch in Translation geordneter identischer Objekte. Technische Probleme, wie Eigenschaften der nötigen Manipulation der Probe, der Detektoren sowie die Behandlung von Strahlenschäden in der Probe, sind dabei jedoch noch weit von einer Lösung ent-

fernt.
2.) Ein sich auf gegebene Möglichkeiten beschränkender Ansatz ist die Entwicklung eines Algorithmus in der Holographie, der in der Lage ist, den Einfluß der Periodizität zu beschreiben. Dieser könnte sich dann im Wesentlichen nur in der Wahl der Referenzwelle von dem Ansatz EDENs unterscheiden. Streng genommen widerspricht das jedoch dem Grundsatz der Holographie.

Von der anderen Seite des Problems kommend geht man von dem in EDEN gewählten Ansatz aus zu nicht periodischen Objekten über. Es wurde gezeigt, daß es im Falle eines teilweise periodischen Kristalls möglich ist, Informationen über unbekannte Anteile aus dem Streubild des mittleren Kristalls zu gewinnen. Dessen diskretes Streubild überlagert inkohärent mit dem Streubeitrag der Differenzstruktur, die, wie alle nicht-periodischen Strukturen, ein kontinuierliches Streubild liefert. Ein erster Schritt zur Auswertung auch dieser Streuung ist von Szöke gemacht worden, in der Berücksichtigung der diffusen Streuung als Quelle von Information über den Differenzkristall. Dieses Vorgehen ist identisch mit dem von Miao [19] und anderen als 'Oversampling' bezeichneten.

Theoretisch ist in diesem diffusen Streubild alle Information über die tatsächliche (nicht periodische) Verteilung der Defekte im gesamten Kristall enthalten. Diese in einem realen Kristall zu bestimmen ist jedoch kaum möglich, was sich aus der Größe des Kristalls ergibt. Die nach dem Sampling Theorem nötige Zahl der Meßpunkte ist selbst für kleinste Kristalle zu groß, um sie mit technisch sinnvollem Aufwand vermessen zu können. Eine weitere Schwierigkeit stellt hierbei die geringe Signalgröße dar.

Der Ausweg aus diesem Problem, das eine Vielzahl höchst interessanter Anwendungen verheißt, scheint die Verwendung eines kleinen Kristalls zu sein, der nur aus wenigen Elementarzellen besteht. Hier sollte es in der Tat möglich sein, die absolute Anordnung der Atome zu bestimmen. Zu bedenken ist dabei jedoch die Auswirkung der äußeren Form des Kristalls. Diese gewinnt bei kleinen Kristallen zunehmend an Bedeutung, wobei die Braggreflexe als von einer Funktion moduliert erscheinen, die der Fouriertransformierten der äußeren Kristallform entspricht. Diese überlagert das Streubild und kann nur durch Kenntnis der Kristallform eliminiert werden. Mit der Rekonstruktion der Kristallform aus dieser Modulation beschäftigt sich u.a. Robinson [62]. Derartige Experimente profitieren jedoch ebenfalls deutlich von einer höheren Einfallsintensität.

Viel diskutiert und noch im Wesentlichen unbekannt ist der Einfluß der hierbei benötigten Intensitäten auf den Kristall selbst. Strahlungsdefekte machen in größerem Ausmaß jede Messung unmöglich. Man spricht in diesem Zusammenhang von 'Single-Shot' Experimenten, bei denen Daten aufgenommen werden müssen, bevor die Struktur durch die auftreffende Strahlung zerstört ist [63]. Diese Prozesse laufen darüber hinaus in kürzester Zeit ab. Die Durchführung eines Beugungsexperimentes, wie es den Ausgangspunkt für alle hier gemachten Überlegungen darstellte, erscheint in diesem Zeitrahmen - zumindest bisher - unmöglich. Ein Ausweg könnte sich durch einen z.B. von J. Frank [64] und anderen verfolgten Ansatz bieten. Dazu werden eine große Anzahl Streubilder einzelner identischer Objekte aufgenommen, die eine beliebige Orientierung zueinander haben. Diese Streubilder werden später relativ zueinander orientiert und aufaddiert, so daß sie ein komplettes Streubild liefern. Grundlage für die Auswertung dieser Streubilder sind jedoch immer geeignete Algorithmen.

Anhang A

Ausgewählte Kapitel aus Kristallographie und Beugungstheorie

A.1 Streuung von Röntgenstrahlung an Atomen

Thomsonstreuung Die Streuung von unpolarisierter Röntgenstrahlung an einzelnen, freien Elektronen wird durch die Thomson'sche Streuformel beschrieben. Diese ergibt sich direkt aus den Maxwell'schen Gleichungen, wobei die von einem Elektron gestreute Intensität in Abstand r gegeben ist durch

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 \Phi}{2} \right). \tag{A.1}$$

Der Term in Klammern wird als Polarisationsfaktor P bezeichnet, wobei Φ den Winkel zwischen Einfalls- und Streuebene beschreibt. Nach dieser Beschreibung kann man die Streustärke eines Atoms - eine Ansammlung von Z Elektronen - als proportional zu Z nähern.

Dieser klassische Ansatz entspricht jedoch kaum der Realität. Interferenz durch die räumliche Ausdehnung der Elektronendichte eines Atoms, inelastische [1] Anteile der Streuung wie die Comptonstreuung sowie der Einfluß des Potentials, in dem sich die Elektronen eines Atoms bewegen (anomale Dispersion), bleiben in dieser Formulierung unberücksichtigt. Diese Beiträge sollen in folgenden näher ausgeführt werden. Das Ergebnis ist ein atomarer Streufaktor (auch Atomformfaktor) $f(\vec{k}, \omega)$, der üblicherweise in "electron units", $f = E_a/E_0$ (normiert auf die Amplitude der einfallenden Welle) angegeben wird.

Der Einfluß der räumlichen Verteilung Die Abstände einzelner Elektronen eines Atoms (sofern man denn von unterscheidbaren und lokalisierbaren Teilchen sprechen möchte) liegen im Bereich der Wellenlänge von Röntgenstrahlung. Darum kann die Interferenz einzelner, an einem Atom gestreuter Wellen nicht vernachlässigt werden. Die in der klassischen Näherung gemachte Annahme einer Streustärke $f \propto$ Z ist dann nur noch in Vorwärtsrichtung korrekt.

Nimmt man an, daß sich in einem Volumenelement dV eine Ladung $dq = \rho(\vec{r})dV$ befinde und addiert alle diese Beiträge phasenrichtig auf, so ergibt sich für den Streufaktor die Summe

$$df = \frac{\rho(\vec{r})}{e} e^{2\pi i(\vec{S}-\vec{S_0})\vec{r}} dV. \tag{A.2}$$

[1]In eingen Quellen (z.B. Azároff [65]) wird hier auch der Begriff "inkohärent" für inelastische Beiträge zur Streuung verwendet. Der Begriff ist nicht zu verwechseln mit räumlicher und zeitlicher Kohärenz der Röntgenquelle, ohne die eine phasenrichtige Überlagerung einzelner Streubeiträge nicht möglich ist.

Dabei sind $\vec{S}$ bzw. $\vec{S_0}$ die Ausbreitungsvektoren von einfallender bzw. ausfallender Welle, die nach $\vec{S} = \vec{k}/2\pi$ mit dem Wellenvektor $\vec{k}$ zusammenhängen. Der Vektor $\vec{S} - \vec{S_0}$ wird häufig auch als Beugungsvektor bezeichnet mit dem Betrag $|\vec{S} - \vec{S_0}| = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$, wobei θ der Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Strahl ist. Er unterscheidet sich nur durch einen Faktor von 2π von dem in der Physik mit $\vec{Q}$ bezeichneten Beugungsvektor. Der Atomformfaktor f ergibt sich aus dieser Gleichung durch Integration über den gesamten Raum, die sich in Kugelkoordinaten vereinfacht darstellen läßt, wenn man den Winkel zwischen Beugungsvektor und $\vec{r}$ mit ϕ bezeichnet. Mit der Annahme einer sphärisch symmetrischen Verteilung reduziert sich dieses Integral zu

$$f = \frac{4\pi}{e} \int_0^\infty r^2 \rho(\vec{r}) \frac{\sin(2\pi|\vec{S} - \vec{S_0}||\vec{r}|)}{|\vec{S} - \vec{S_0}||\vec{r}|}. \tag{A.3}$$

Hartree-Fock Ansatz Auf der Suche nach einem geeigneten Ausdruck für $\rho(\vec{r})$ stößt man bald an die Grenzen des klassischen Modells. Das Bohr'sche Atommodell erwies sich als nicht hinreichend, ein quantenmechanischer Ansatz ist erforderlich, wie von Max Born 1926 erkannt wurde. Demnach ist die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron im Volumenelement dV zu finden, proportional zum Quadrat der Wellenfunktion Ψ, die sich als Lösung der Schrödingergleichung ergibt. Damit ist es möglich, die Ladungsdichte am Ort $\vec{r}$ auszudrücken als $\rho(\vec{r}) = e|\Psi|^2$.

Damit ist das Problem allerdings nur verschoben, denn die Schrödingergleichung ist nur für das Wasserstoffatom analytisch lösbar, wobei sich

$$f_H = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{2\pi\alpha_B \sin\theta}{\lambda}\right)\right]^2} \tag{A.4}$$

ergibt. Daran zeigt sich jedoch die im Rahmen dieses Modells für alle atomaren Streufaktoren gültige Aussage, daß der Atomformfaktor nur von $\sin\theta/\lambda$ abhängt (im Falle eines Kristalls ist $1/d_{hkl} = \sin\theta/\lambda$), aber nicht von der Wellenlänge. Einen Ansatz zur Lösung der Schrödingergleichung auch für mehrere Elektronen machte 1928 Hartree, der dann von James und Brindley weiterentwickelt wurde. In der darauf folgenden Zeit wurde nach diesem Ansatz das Streuvermögen verschiedenster Atome sehr akkurat berechnet. Die International Tables for Crystallographie [66] geben die Koeffizienten einer Näherungsformel an, die auf diesen Berechnungen basieren. Der atomare Streufaktor wird beschrieben durch einen Ausdruck der Art:

$$f(\sin\theta/\lambda) = \sum_{i=0}^{4} a_i e^{-\frac{\sin\theta}{\lambda} b_i} + c_i. \tag{A.5}$$

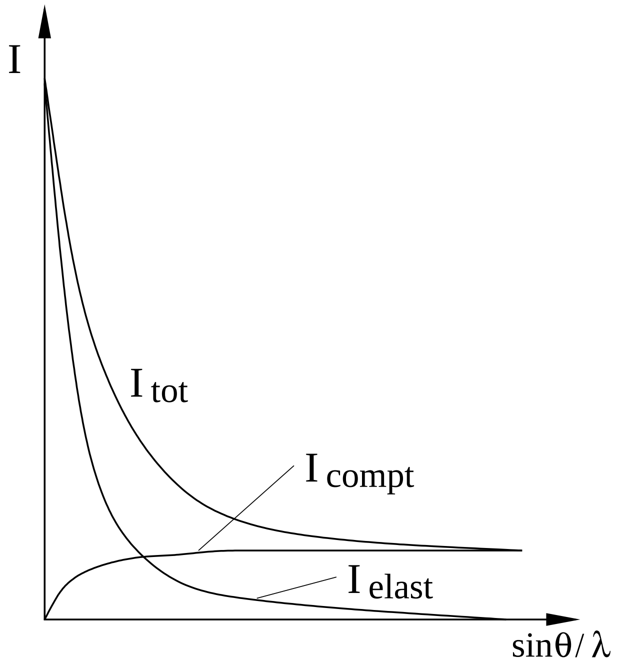


Abbildung A.1: Das Verhältnis aus inelastischen und elastischen Streubeiträgen in Abhängigkeit des Streuvektors. Näheres siehe Text.

Vergleicht man den Einfluß äußerer und innerer Elektronen, so zeigt sich, daß der stärkste Beitrag für alle Streuwinkel von den Elektronen der inneren Schalen stammt, während die schwach gebundenen äußeren Elektronen nur bei kleinen Streuwinkeln einen nennenswerten Beitrag liefern. Mit Hilfe dieser Näherungsformel ist es möglich, daß Streuvermögen einzelner Atome gut zu beschreiben. Die kohärent oder elastisch gestreute Intensität ist demnach gegeben durch $I_a \propto f^2 I_0$.

Comptonstreuung Zu den inelastischen Anteilen der Streuung gehört vor allem die Comptonstreuung. Hierbei handelt es sich um die inelastische Streuung einer elektromagnetischen Welle an einem Elektron. Hierbei wird ein Teil der Energie von dem gebundenen Elektron aufgenommen, wobei die Energie der Welle verringert wird. Der elastischen Streucharakteristik ist also eine Verteilung inelastischer Streuung überlagert, $I_{tot} = I_{elast} + I_{compt}$, die im Bereich großer Streuwinkel dominiert. Schematisch ist dies in Abb. A.1 (aus: [65]) dargestellt. In einem Beugungsexperiment wird die inelastische Streuung i.allg. vernachlässigt. Sie trägt nur zum Untergrund bei und ist von anderen Quellen von Untergrundstrahlung kaum zu unterscheiden.Wegen ihrer Abhängigkeit von $I_{compt} \leq ZI_0$ wird sie in Braggreflexen immer zu vernachlässigen sein. Soll jedoch die Intensität zwischen den Braggreflexen gemessen werden (wie dies bei der Berücksichtigung diffuser Streuung der Fall ist), ist es notwendig, den Anteil inelastischer Streuung zu subtrahieren. Theoretische Berechnungen zur inelastischen Streuung wurden sowohl von Breit als auch von Dirac vorgenommen.

Anomale Dispersion Ein weiterer Anteil von Streuung tritt verstärkt auf, wenn die Wellenlänge der Strahlung in der Nähe einer Energie liegt, die einen elektronischen Übergang in einem Atom anregen kann. Diese sog. anomale Dispersion berücksichtigt demnach das Potential, in dem sich die Elektronen eines Atoms befinden, und welches sich durch diskrete mögliche Energiezustände auszeichnet.

Dabei brachte die weitere Verbreitung von Synchrotronstrahlungsquellen eine Vielzahl neuer Anwendungen anomaler Streuung mit sich und machte eine exaktere Beschreibung der anomalen Dispersion unumgänglich. Heute betrachtet man die anomale Dispersion nicht länger als eine einfache Funktion, die das Streuverhalten von Atomen in der Nähe elektronischer Übergänge beschreibt und abhängig von Wellenlänge und Kernladungszahl ist. Es müssen vielmehr auch Parameter wie Polarisation, chemischer Zustand, Magnetismus, Geometrie des Moleküls und der Braggwinkel berücksichtigt werden. Moderne Theorien zur Beschreibung der Anomalen Dispersion nutzen quantenmechanische Ansätze. Dabei sind jedoch nur Wasserstoff-ähnliche Atommodelle analytisch zu beschreiben. Die Beschreibung der atomaren Zustände geht seit Jahren weit über die quantenmeachanische Beschreibung dieser Einelektronensysteme hinaus und berücksichtigt die Wechselwirkung aller Elektronen des Atoms als ein Vielteilchensystem ebenso wie relativistische Effekte. Mit der Berechnung der sog. relativistischen S-Matrix Elemente [67] gelang es, eine numerische Lösung zur Beschreibung elastischer und inelastischer Anteile der Streuung zu finden.

Eine Darstellung der Anomalen Dispersion unter diesen Gesichtspunkten würde hier allerdings zu weit führen. Zur Anschauung ist es hilfreich, ein einzelnes Elektron in einem Potential unter dem Einfluß eines äußeren elektromagnetischen Feldes zu betrachten. Mit dem klassischen Konzept des oszillierenden Dipols ist der daraus resultierende Einfluß auf die Streuung z.B. zum Verständnis der Grundlagen der MAD (Multiple Anomalous Dispersion) hinreichend gut zu beschreiben.

Wurden die Elektronen eines Atoms bisher als quasi-frei betrachtet, so daß die Streuung mit der Thomson-Streuformel beschrieben werden konnte, so muß nun berücksichtigt werden, daß diese durch Bindungskräfte an den Atomkern gebunden und nicht frei beweglich sind. Die Bindungsverhältnisse können durch das Potential eines harmonischen Oszillators beschrieben werden. Es muß also die Reaktion eines Elektrons auf ein äußeres, alternierendes elektrisches Feld beschrieben werden, wie dies durch eine elektromagnetische

Welle verursacht wird. Die Lösung der harmonischen Oszillatorgleichung [20] ergibt für die erzwungene Auslenkung x eines Teilchens der Masse m aus der Ruhelage zur Zeit t einen Ausdruck der Form:

$$x(t) = \frac{\frac{e}{m} E_0 e^{i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}, \tag{A.6}$$

wobei ω die Frequenz der einfallenden Welle, E_0 deren Amplitude, ω_0 die Resonanzfrequenz der harmonischen Schwingung und γ der Dämpfungsterm, der aus der Abstrahlung elektromagnetischer Strahlung resultiert. Es ist zu bemerken, daß an dieser Stelle der Anteil der Strahlungsverluste durch einen imaginären Anteil in der Amplitude berücksichtigt werden. Dies erweist sich als sinnvoll, wenn man aus der sich so ergebenden Polarisierung $\alpha(t) = ex(t)$ die Suszeptibilität ausschreibt, die dann in eine reelle und eine imaginäre Komponente aufgespalten werden kann.

$$\begin{aligned} \chi &= \chi' + i\chi'' && \text{(A.7)} \\ &= \frac{Ne^2}{m}\left[\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} - \frac{i\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}\right] && \text{(A.8)} \end{aligned}$$

Durch Vergleich der so berechneten Suszeptibilität mit der des freien Elektrons ergibt sich der Beitrag der Bindung in der Nähe einer Resonanzfrequenz zum Strukturfaktor für ein Elektron als:

$$f_e = \frac{\omega^2(\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2\omega^2} + i\frac{\gamma\omega^3}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \tag{A.9}$$

In der Nähe einer Resonanzfrequenz muß dieser Beitrag berücksichtigt werden und der Strukturfaktor hat nun die Form $f = f_0 + f_a$ oder $f = f_0 + f' + if''$, wobei f_0 aus der Beitrag der elastischen Streuung ist. Eine graphische Veranschaulichung dieser Beiträge findet sich in Abb. A.2. Daraus ergibt sich auch die Phase der Streuung: Oberhalb der Resonanzfrequenz besteht ein Phasenschub der gestreuten Welle relativ zur einfallenden um π, nur leicht unterhalb der Resonanzfrequenz ist die Phasenverschiebung 0.

Die theoretische Berechnung der anomalen Streubeiträge wurde im Laufe der Zeit immer weiter verbessert. Werte für die anomalen Streubeiträge sind für einige Wellenlängen in den International Tables for Crystallography tabelliert.

Der Debye-Waller-Faktor Bisher wurde bei der Berechnung der Streubeiträge angenommen, daß die Atome selbst ortsfest sind. Dies ist jedoch, bedingt durch thermische Schwingungen der i.allg. in einem Kristallgitter angeordneten Atome, nicht der Fall. Vielmehr versetzen Phononen im Kristall die Atome in Schwingungen um ihre Ruhelage. Welchen Einfluß dies

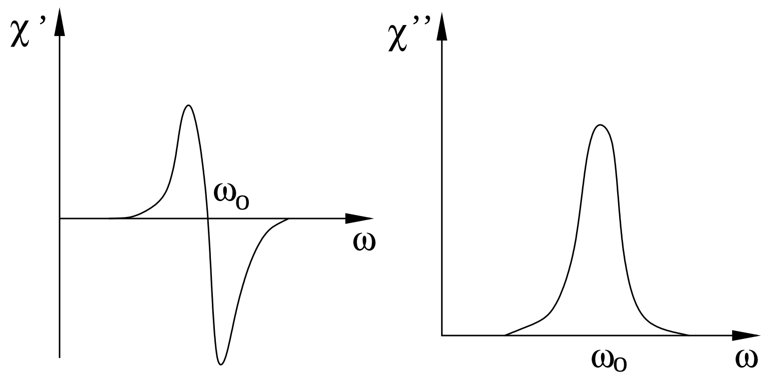


Abbildung A.2: Das Verhalten der anomalen Streubeiträge χ' und χ'' in der Nähe einer Absorptionskante. Näheres siehe Text.

auf die Streuung an diesem Atom hat, wurde 1913 von Debye zuerst untersucht. Durch die thermische Bewegung erscheint die Ladungsdichte nicht mehr so lokalisiert, wie dies in den bisherigen Überlegungen angenommen werden konnte, im zeitlichen und räumlichen Mittel erscheint die Elektronendichte eines Atoms 'verschmiert'. Dies kann mathematisch beschrieben werden als die Faltung der (Ruhe-)Elektronendichteverteilung eines Atoms mit einer 'Verschmierungsfunktion', die die Bewegung des Atoms um seine Ruhelage widerspiegelt.

$$\rho_T(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) * w(\vec{r}) \tag{A.10}$$

Die Fouriertransformierte dieser Verteilung bezeichnet man dann als Debye-Waller- oder Temperaturfaktor, welcher an den Atomformfaktor anmultipliziert wird, so daß mit

$$f_T(\vec{S} - \vec{S_0}) = \int w(\vec{r}) \exp\left[2\pi i \vec{r}(\vec{S} - \vec{S_0})\right] \tag{A.11}$$

$$\text{folgt} \quad f_{aT}(\vec{S} - \vec{S_0}) = f(\vec{S} - \vec{S_0}) f_T(\vec{S} - \vec{S_0}). \tag{A.12}$$

In einem Kristallgitter hängt diese Verschmierfunktion von Bindungen ab und ist i.allg. sicher anisotrop. Sphärisch symmetrische Vibrationen können sowohl isotrop als auch anisotrop durch eine gaußförmige Verteilung beschrieben werden, wobei die mittlere quadratische Auslenkung $\langle u^2 \rangle$ entlang der entsprechenden Raumrichtung als Parameter gilt. Die prinzipielle Vorgehensweise soll hier für eine isotrope Auslenkung dargestellt werden - für anisotrope Vibration sind die Auslenkungen für die drei Raumrichtungen zu unterscheiden. Nimmt man die Verschmierungsfunktion bzw. die Auslenkung des Atoms als gaußförmig an, d.h. als

$$w(\vec{r}) = w(|r|) = \frac{1}{(2\pi\langle u^2\rangle)^{3/2}} \exp\left[-\frac{r^2}{2\langle u^2\rangle}\right], \tag{A.13}$$

so ergibt sich der entsprechende Debye-Waller-Faktor zu

$$f_T(\vec{S} - \vec{S_0}) = exp\left[-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right], \quad B = 8\pi^2\langle u^2\rangle. \tag{A.14}$$

Die mittlere quadratische Auslenkung der Atome eines Kristalls zu berechnen, ist schwierig, eine Näherungsformel kann für primitive, kubische Gitter angegeben werden [56]. Sie hängt im wesentlichen von der Debye-Temperatur ab, die aus der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bestimmt werden kann. Sie ist um so größer, je höher die Schwingungsfrequenzen im Kristall im Mittel sind, d.h. je leichter die Atome und je größer die Bindungskräfte sind. Diamant hat die höchste bekannte Debye-Temperatur. Der Debye-Waller-Faktor wird daher kaum berechnet, sondern iterativ bestimmt. Bei Raumtemperatur liegen die mittleren quadratischen Auslenkungen im Bereich von 0,05-0,1 Å in anorganischen Kristallen und bis zu 0,5 Å in organischen Kristallen.

Die dadurch zu beobachtende Thermisch Diffuse Streuung (TDS) hat zweierlei Auswirkung auf die gestreute Intensität [65]. Zum einen wird die in einem Braggreflex beobachtete Intensität, da diese proportional zum Quadrat des Atomformfaktors ist, ebenso durch einen Exponentialterm der Form $e^{-2B\sin^2\theta/\lambda}$ verringert, und zwar in stärkerem Maße je größer der Beugungswinkel ist. Die damit in den Braggreflexen 'fehlende' Intensität verschwindet jedoch nicht im Kristall, sondern wird als Thermisch Diffuse Streuung in der Umgebung der Braggreflexe beobachtet. Ihre Intensität nimmt in ebensolchem Maße mit steigendem Beugungswinkel zu, wie die Intensität in den Braggreflexen reduziert wird, nämlich mit einem Faktor der Form $N(1 - e^{-2B\sin^2\theta/\lambda})$. Als Effekt thermisch diffuser Streuung beobachtet man für größere Beugungswinkel zunehmend breitere Ausläufer in der Form der Braggreflexe.

Atomradien Elektronen im Potential eines Atomkerns werden beschrieben durch die Lösung der entsprechenden Schrödingergleichung. Mit dem oben bereits erwähnten Ansatz von Hartree und Fock wurde es möglich, diese in Näherung zu lösen. Die so bestimmte Wellenfunktion beschreibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons am Ort $\vec{r}$. Die Lösungen sind bestimmt durch die Quantenzahlen n,l und m (die Spinquantenzahl s, die das Pauli-Prinzip widerspiegelt, ist hier vorerst nicht von Bedeutung). Daraus ergeben sich n^2 mögliche Kombinationen verschiedener Zustände, die nicht immer sphärisch sind. Sie werden analog zum Atommodell Bohrs ebenfalls als Orbitale bezeichnet.

Der mittlere quadratische Atomradius Betrachtet man nur die radiale Komponente dieser Wellenfunktion, kann man eine Aussage über die Abmessung eines Atoms machen. Gemäß der Energieminimierung werden die Orbitale von den niedrigsten Energiezuständen beginnend besetzt. Der radiale Anteil der Wellenfunktion $R_{n,l}(r)$ spiegelt dabei die Schalenstruktur wider:

$$D(r) = 4\pi r^2 \sum_{n,l} R_{n,l}^2(r). \tag{A.15}$$

Die Elektronendichteverteilung eines Atoms kann nun durch den mittleren quadratischen Radius charakterisiert werden:

$$\bar{r^2} = \int D(r) r^2 \frac{dr}{Z}, \;\; \langle r \rangle_{at} = \sqrt{\bar{r^2}}. \tag{A.16}$$

Durch das Ansteigen der Kernladung mit steigendem Z verringert sich der Radius und ist, abgesehen von Abweichungen durch das Füllen verschiedener Schalen, $\langle r \rangle_{at} \propto Z^{-1/3}$.

Der Orbitalradius Ein ebenso sinnvoller Ansatz ist es, den Radius des äußersten noch besetzten Orbitals als Radius des Atoms zu bezeichnen:

$$r_{oi} = r(max[R_i^2(r) r^2]). \tag{A.17}$$

Dieser wird als Orbitalradius bezeichnet.

Metallischer und kovalenter Atomradius Eine Bindung, gleich ob metallisch, kovalent, ionisch oder aber Van-der-Waals, wird bestimmt durch einen Gleichgewichtszustand niedrigster Energie zwischen den Potentialen beider Atome. Das Potential eines Atoms setzt sich zusammen aus anziehenden Bindungskräften und abstoßenden Kräften aus dem Überlapp der äußeren Orbitale (vgl. auch [9]). Dieser Gleichgewichtszustand definiert die Bindungslänge. Das Arrangement der äußeren Elektronen, das für die abstoßenden Kräfte verantwortlich ist, kann als Eigenschaft des Atoms als eine sinnvolle Wahl für die "Größe" eines Atoms betrachtet werden. Diese erlaubt es, Aussagen über die Bindungslängen zweier Atome zu machen, denn diese ist grundsätzlich in guter Näherung die Summe beider Radien.

Die einfachsten Werte für Radien lassen sich aus elementaren Verbindungen bestimmen, durch Bildung des halben Atomabstandes $r = 1/2d(AA)$. In nicht elementaren Verbindungen können die Radien durch Vergleich verschiedener Verbindungen bestimmt werden, da in jedem Fall $d(AB) \approx r_A + r_B$ gelten sollte. Die Radien werden, je nach Bindung in metallisch und kovalent unterschieden, wobei kovalente Radien gerichtet sind. Beide variieren leicht mit der Koordinationszahl c.n., da bei kleinerer Koordination die einzelne Bindung stärker und der Radius kleiner wird. Wie eingangs schon erwähnt, bestimmen die äußeren noch besetzten Orbitale des (neutralen) Atoms über die abstoßenden Kräfte und damit auch über die Bindungslänge. So ist es nicht verwunderlich, daß die metallischen und kovalenten Radien ungefähr den vorher eingeführten Orbitalradien entsprechen. Betrachtet man die Atomradien gegenüber Z [9], fällt auf, daß jede neu begonnene Schale den atomaren Radius stark vergrößert, das Befüllen innerer Schalen (wie dies bei der Reihe der Lanthaniden und Actiniden der Fall ist) den Radius aber kaum verändert.

Ionenradius Anders verhalten sich die Atomradien im Falle einer ionischen Bindung. Diese zeichnet sich dadurch aus, daß das Atom in gewissem Maße Ladung durch eine Verschiebung der Elektronendichte erhält. Es ist dabei nicht so, daß ein oder mehrere Elektronen an das entsprechende Nachbaratom abgegeben würden, stattdessen ist die tatsächlich transferierte Ladung oft deutlich kleiner als die Ladung eines Elektrons. Durch die veränderte (mittlere) Ladung eines Atoms verändert sich der atomare Radius unter Umständen deutlich, z.B. wenn ein einzelnes Elektron eine neue Schale besetzt.

Den ionischen Radius zu bestimmen, ist nicht einfach und gelingt nur durch Vergleich verschiedenster Strukturen. Anzunehmen ist, daß dieser sich um einen gewissen Betrag Δ von dem des neutralen Atoms unterscheidet: $r_{ion} = r_{at} \pm \Delta$.

Ein erstes als "klassisch" bezeichnetes System von Ionenradien wurde von Goldschmidt eingeführt und gibt einen 'mittleren' Radius für verschiedene Verbindungen an.

Shannon und Prewitt wählten dann später den als "physikalisch" bezeichneten Ansatz, der als Maß für die Radien zweier Atome das Minimum der Elektronendichteverteilung zwischen ihnen bestimmte. Diese Werte unterscheiden sich nicht grundlegend von denen des klassischen Ansatzes, der ionische Atomradius variiert aber - wie auch der metallische und der kovalente - mit der Koordinationszahl. In allen Fällen bestätigt sich jedoch die Aussage

$$r(AB) \approx r_A + r_B. \tag{A.18}$$

Weniger aussagekräftig wird dies jedoch, wenn die Bindung nicht deutlich einer Klasse zuzuordnen ist. Beide Radien, ionischer und atomarer, können erheblich variieren, wie z.B. für Holmium: r_{at}=1,76 Å, für das dreifach geladene Ion mit c.n. 6 findet man dagegen $r_{ion,ph}$=1,041 Å (physikalischer Ansatz) und $r_{ion,cl}$=0,901 Å (klassischer Ansatz).

A.2 Beugung an Kristallen

In der bisherigen Betrachtung zur Streuung an Atomen wurde bereit deutlich, daß das beobachtete Streubild der Fouriertransformierte des streuenden Objektes, also in diesem Fall der Elektronendichteverteilung, entspricht. Dies gilt nicht nur für die Streuung an einzelnen Atomen, sondern auch für die Streuung an einem Kristall. Was dabei zu beachten ist, soll hier ausgeführt werden.

Die hervorragende Eigenschaft eines Kristalls ist seine räumliche Periodizität, d.h. auf der Ebene seiner Struktur als regelmäßige Anordnung von Atomen gibt es eine kleinste Einheit - die Elementarzelle - welche repliziert und auf einem Gitter angeordnet den Aufbau des Kristalls beschreibt. Es wird nach einigen Vorüberlegungen schnell deutlich, daß es in den meisten Fällen ausreicht, diese Elementarzelle zu betrachten, da diese fast alle notwendigen Informationen über die Struktur des Kristalls enthält.

Gitterfaktor und Streuamplitude Mathematisch ausgedrückt ist der Kristall nichts als die Faltung der Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle $\rho_{EZ}(\vec{r})$ mit der das Translationsgitter beschreibenden Funktion $T(\vec{r})$:

$$\begin{aligned} T(\vec{r}) &= \sum_{p_1,p_2,p_3}^{\infty} \delta(\vec{r} - t(p_1,p_2,p_3)) &\quad (A.19)\\ \longrightarrow \rho_\infty &= \rho_{EZ} * T(\vec{r}). &\quad (A.20) \end{aligned}$$

Dabei sind $t(p_1, p_2, p_3)$ die Translationsvektoren des zugrunde liegenden Gitters. Die Intensität des beobachteten Streubildes für einen Streuvektor $\vec{S}-\vec{S_0}$ ist dann proportional zum Quadrat der Streuamplitude F_∞, die gegeben ist durch:

$$F_\infty(\vec{S} - \vec{S_0}) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_\infty e^{2\pi i(\vec{S}-\vec{S_0})\vec{r}} d^3r = \mathcal{F}\rho_\infty. \quad (A.21)$$

Einsetzen von Gleichung A.20 in Gleichung A.21 ermöglicht es, Aussagen über die einzelnen Beiträge zu machen.

$$F_\infty(\vec{S} - \vec{S_0}) = \mathcal{F}T(\vec{r}) \cdot \mathcal{F}\rho_{EZ} \quad (A.22)$$

Die Fouriertransformierte der Translationsfunktion $T(\vec{r})$ wird als Gitterfaktor bezeichnet, die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle als Strukturfaktor F_{hkl}.

Das reziproke Gitter Die Fouriertransformierte eines unendlich ausgedehnten Punktgitters ist wiederum ein Punktgitter. So wird das dem Translationsgitter entsprechende Gitter im Fourier-Raum als reziprokes Gitter bezeichnet, mit den Gittervektoren $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ und $\vec{c}^*$. Die Gittervektoren dieses

Gitters stehen senkrecht auf denen des realen Translationsgitters und haben eine Länge von $|\vec{a}^*| = 1/|\vec{a}|$ usw.. Ein reziproker Gittervektor H ist definiert als:

$$H_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \qquad \text{mit} \tag{A.23}$$

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}]} \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}]} \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}]}. \tag{A.24}$$

Es wurde bereits erwähnt, daß die gestreute Intensität in für einen Streuvektor $\vec{S} - \vec{S_0}$ proportional zum Quadrat der Streuamplitude ist. Diese wird als Produkt des Strukturfaktors mit dem Fouriertransformierten des Translationsgitters (vgl. Gl. A.22) nur in den Punkten des reziproken Gitters zu beobachten sein. Daraus ergibt sich direkt die Lauebedingung, die eine Aussage darüber macht, unter welchen Beugungsbedingungen Intensität zu beobachten ist:

$$\vec{S} - \vec{S_0} = H_{hkl} \quad \text{oder} \quad k = k_0 + 2\pi H_{hkl}. \tag{A.25}$$

Anders ausgedrückt: Reflexe treten an Stellen auf, an denen der Beugungsvektor einem reziproken Gittervektor entspricht. Die Indizes (hkl) sind dabei die Miller'schen Indizes der Netzebenenschar (vgl. auch [20]), und der Netzebenenabstand ist gegeben durch:

$$d_{hkl} = \frac{1}{|H_{hkl}|}. \tag{A.26}$$

Der Strukturfaktor Somit bestimmt der Strukturfaktor, d.h. die Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle, die Streuamplitude und damit die gemessene Intensität, während der Gitterfaktor die Periodizität des Kristallgitters widerspiegelt und wie eine Maske wirkt, die Intensität nur unter sehr definierten Beugungsbedingungen meßbar macht. Es ist daher üblich, die noch in Gleichung A.21 verwendete Integration über den gesamten reziproken Raum durch eine Summe über die oben schon eingeführten Atomformfaktoren der Atome in der Elementarzelle zu ersetzen. Der Strukturfaktor erhält damit die gewohnte Form:

$$F_{hkl} = \sum_{r_f} f(\vec{r_f}) e^{2\pi i \vec{H_{hkl}} \vec{r_f}}. \tag{A.27}$$

Die Ortsvektoren $\vec{r_f}$ sind hierbei in fraktionalen Koordinaten, d.h. bezogen auf die Gittervektoren, zu verstehen. Die Streuamplitude hat nun die Form:

$$F_\infty(\vec{S} - \vec{S_0}) = \sum_{hkl} F_{hkl}\, \delta((\vec{S} - \vec{S_0}) - H_{hkl}). \tag{A.28}$$

Die Transfer- oder Shapefunktion Diese Beschreibung der Streuamplitude ist für die meisten Fälle völlig ausreichend, berücksichtigt jedoch nicht, daß der Kristall niemals unendlich ausgedehnt sein wird. Häufig kann dies in guter Näherung angenommen werden, da die Abmessungen des streuenden Kristalls erheblich größer sind als die Gitterkonstanten. Um die Dimensionen des Kristalls zu berücksichtigen, definiert man eine Transfer- oder Shapefunktion Φ:

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \text{im Kristall} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \tag{A.29}$$

Durch die Multiplikation von ρ_∞ (vgl. Gl. A.20) mit $\Phi(\vec{r})$ wird der begrenzten Ausdehnung des Kristalls Rechnung getragen:

$$\rho_{cr}(\vec{r}) = \rho_\infty(\vec{r}) \cdot \Phi(\vec{r}). \tag{A.30}$$

Das Beugungsbild, also die Fouriertransformierte von ρ_{cr}, entspricht dann dem schon bekannten Ausdruck aus Gleichung A.22, gefaltet mit der Fouriertransformierten von $\Phi(\vec{r})$:

$$F_{cr}(\vec{S} - \vec{S_0}) = \frac{1}{V_{cr}} \left[\sum_{hkl} F_{hkl} \delta((\vec{S} - \vec{S_0}) - H_{hkl}) \right] * \mathcal{F}\Phi(\vec{r}). \tag{A.31}$$

Diese Faltung mit einem Gitter aus δ-Funktionen bedingt, daß jeder Reflex (hkl) die Form von $\mathcal{F}\Phi(\vec{r})$ hat.

Nimmt man als Beispiel einen Kristall in Form eines Parallelepipeds der Kantenlängen A_1, A_2 und A_3, so ist die Fouriertransformierte dieser Shapefunktion von der Form [20]:

$$\mathcal{F}\Phi(\vec{r}) = \frac{\sin \pi A_1 k_x}{\pi k_x} \cdot \frac{\sin \pi A_2 k_y}{\pi k_y} \cdot \frac{\sin \pi A_3 k_z}{\pi k_z}. \tag{A.32}$$

Graphisch ist dies für eine Dimension dargestellt in Abb. A.3. Die Breite des Hauptmaximums ist hier $2/A$. Das Integral über $\mathcal{F}\Phi(\vec{r})$ ergibt dabei wieder das Kristallvolumen V_{cr}, was die Normierung in Gleichung A.31 erklärt.

Die Fouriertransformierte der Shapefunktion kann nur in einigen Fällen explizit berechnet werden, so z.B. auch für sphärische Kristalle, für die die Fouriertransformierte proportional zu einer Besselfunktion 1. Ordnung ist. Diverse weitere Beispiele finden sich bei Cowley [7]. Welche Form der Kristall jedoch auch haben mag, es kann als eine gute Näherung gelten, daß das Hauptmaximum im Beugungsbild etwa die Breite $2/A$ hat, wobei A die Abmessung des Kristalls in der jeweiligen Richtung ist.

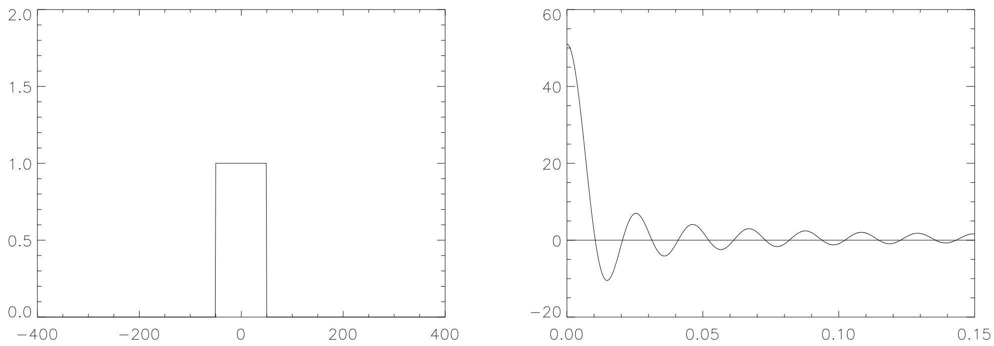


Abbildung A.3: Die Kastenfunktion und ihre Fouriertransformierte in einer Dimension.

Dennoch läßt sich einige Information aus dieser "Form" eines Reflexes gewinnen. Es wird i.allg. der Kristall in seinen Abmessungen deutlich größer sein als die Abmessungen der Elementarzelle, d.h. das kontinuierliche Streubild des Objektes "Kristall" spiegelt sich in jedem Braggreflex wider und es ist anzunehmen, daß diese einzelnen kontinuierlichen Streubilder nicht überlappen. Gelingt es, diese Intensitätsverteilung genau zu vermessen und kann sichergestellt werden, daß keine anderen Effekte (z.B. Kristallbaufehler) diese überlagern, sind alle Voraussetzungen für eine Rekonstruktion der Kristallform durch Verwendung eines Gerchberg-Saxon-Algorithmus gegeben. Diese macht jedoch keine Aussage über die Kristallstruktur auf atomarer Ebene. Auf diese Weise rekonstruierte Robinson [62] die Form von 4 μm großen Goldkristallen aus einem Beugungsbild mit weicher Röntgenstrahlung.

ω-Geometrie Nach diesen Überlegungen wird in einem Beugungsexperiment, in den die Streuamplituden aus den Intensitäten der vermessenen Reflexe bestimmt werden sollen, i.allg. die integralen Intensitäten gemessen, während der Kristall in definierter Richtung durch den Bereich erfüllter Beugungsbedingung gedreht wird. Nach der Lage der Drehachse unterscheidet man bei der Aufnahme verschiedene geometrische Anordnungen. In der ω-Geometrie, die am weitesten verbreitet ist, wird der Kristall um eine Achse senkrecht zur Streuebene gedreht, die aufgespannt wird von dem einfallenden und dem gestreuten Wellenvektor.

Extinktion Die bisher gemachten Aussagen über die gestreute Intensität erweisen sich dennoch in vielen Fällen als deutlich von der Realität abweichend. Häufig beobachtet man für Reflexe großer Intensität, dies sind i.allg. jene kleiner Streuwinkel, eine wesentlich geringere Intensität als erwartet. Dieser Verlust an Intensität ist mit dem Auftreten von Extinktion zu erklären, die sich wiederum aus der dynamischen Theorie der Beugung herleitet. Auf diese soll hier nicht näher eingegangen werden, eine gute Beschreibung findet sich z.B. in [37].

In sehr perfekten Kristallen, d.h. in Kristallen, die so wohlgeordnet sind, daß ein großer Teil der gebeugten Strahlen in gleicher Phase den Kristall verlassen, ist die Interferenz von einfallendem und reflektiertem Strahl nicht vernachlässigbar, wie dies in realen Kristallen meistens der Fall ist. Diese Interferenz, die mit der Ausbildung eines stehenden Röntgenwellenfeldes im Kristall verbunden ist, beeinflußt die Form des Reflexes und sorgt insgesamt, wie schon erwähnt, für eine anomal starke Absorption.

Darüber hinaus unterscheidet man primäre und sekundäre Extinktion. Dabei trägt die primäre Extinktion der Verringerung der an tiefer in Kristall liegenden Netzebenen einfallenden Intensität durch Reflektion an höheren Ebenen Rechnung, während sekundäre Extinktion den Grenzfall eines Mosaikkristalls beschreibt, in dem die in einem Block gestreute Intensität in einem benachbarten, leicht gegen den ersten verkippten, bevorzugt absorbiert wird. Beide Arten von Extinktion führen zu einer Verringerung der gestreuten Intensität und sind analytisch zu beschreiben, wie dies z.B. von Kato in [68] und folgenden Veröffentlichungen getan wurde. Zur Herleitung einer Funktion, die eine Korrektur des Einflusses von Extinktion auf die gemessenen Reflexintensitäten erlauben würde, sind diese allerdings nicht geeignet, da in einem realen Experiment beide gemischt auftreten und nicht voneinander zu trennen sind. Larson [69] hebt hervor, daß die Auswirkung beider auf die gemessenen Intensitäten (bevorzugt starker Reflexe) ähnlich ist und schlägt deshalb eine halbempirische Korrekturformel vor, die in dieser oder sehr ähnlicher Form auch in den etablierten Programmpaketen zur Lösung von Kristallstrukturen, wie z.B. SHELXL [54], Anwendung findet. Dabei wird iterativ das an die gemessenen Daten angepaßte Modell künstlich mit Extinktionseffekten versehen. Die bei SHELXL verwendete Korrektur hat die Form:

$$F_{obs,cor} = F_{obs} \cdot \left[1 + \frac{0,001 \cdot EXX \cdot F_{calc}^2 \lambda^3}{\sin(2\theta)}\right]^{\frac{1}{4}} . \tag{A.33}$$

Dabei ist EXX der anzupassende Parameter, λ die Wellenlänge in Å, θ der Braggwinkel und F_{calc} der Betrag des Strukturfaktors des Modells. Daran wird deutlich, daß es genau genommen nur dann möglich ist, den Einfluß von Extinktion zu korrigieren, wenn die Struktur bekannt ist.

Wilsonstatistik In seinen Arbeiten in den 40er Jahren beschäftigte sich Wilson mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Strukturfaktoren für verschiedene Raumgruppen, die zu einem Normierungsverfahren für die gemessenen Streuintensitäten führen sollten (vgl. [70]). Voraussetzung für diese

Berechnung eines 'mittleren Streubeitrages' ist die Anzahl vollkommen unabhängiger, statistisch in der Elementarzelle (bzw. der asymmetrischen Einheit) verteilter Atome. Die Phase des Strukturfaktors ist dann im Falle der Raumgruppe $P1$ gleichmäßig über 2π verteilt, im Falle der Raumgruppe $P\bar{1}$ nimmt sie mit gleicher Wahrscheinlichkeit beide Vorzeichen an. Die sich daraus ergebende Verteilung unterscheidet sich leicht, man spricht von einer azentrischen bzw. einer zentrischen Verteilung.

Unter diesen Annahmen läßt sich aus einem gemessenen Datensatz $|F_H|$ und bekannter Stöchiometrie (Atomformfaktoren f_j) ein allgemeiner Ausdruck aufstellen, der den Skalierungsfaktor k ($I_H = k|F_H|^2$) und einen allgemeinen Debye-Waller-Faktor

$$f_f \exp\left(-\frac{B\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)$$

liefert. Man teilt nun den reziproken Raum in Schalen ν auf in Richtung $\sin^2\theta/\lambda$, so daß diese Schalen ein konstantes Volumen im reziproken Raum haben. Die in jeder dieser Schalen gemessene mittlere Intensität ist dann gegeben durch:

$$\langle I_H\rangle_\nu = k\sum_{j,EZ}(f_j^2)_\nu \exp\left(-2B\left(\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)_\nu\right). \tag{A.34}$$

Aufgeschrieben in logarithmischer Form mit $\sum\nu = \sum_{j,EZ}(f_j^2)_\nu$ ergibt sich ein Ausdruck der Form:

$$\ln\left(\frac{\langle I_H\rangle_\nu}{\sum\nu}\right) = \ln k - 2B\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}. \tag{A.35}$$

Aus einer Auftragung gegenüber $\sin^2\theta/\lambda^2$ lassen sich der Skalierungsfaktor k und der allen Atomen gemeinsame Debye-Waller-Faktor B durch lineare Regression bestimmen. Diese Darstellung wird als Wilson-Plot bezeichnet.

In [70] werden jedoch auch die Grenzen dieses Ansatzes diskutiert: Voraussetzung für eine solche Skalierung ist eine ideale Verteilung im Sinne der Wilson Statistik, deren Grundlage eine völlige Gleichverteilung der Atome (d.h. weitestgehend auch der Ladungsdichte) in der Elementarzelle ist. Dies ist insbesondere nicht erfüllt, wenn

a) die Zahl der unabhängigen Atome zu gering ist (z.B. < 8 [70]),

b) ein Teil der Atome auf speziellen Punktlagen, also auf Symmetrieelementen liegen,

c) insbesondere schwere Atome spezielle Lagen einnehmen oder

d) die Verteilung deutlich heterogen ist.

Anhang B

Gabor Wavelets

Die Approximation der Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle eines Kristalls durch gaußförmige Basisfunktionen, die auf einem regelmäßigen Gitter angeordnet sind, erscheint genial einfach und intuitiv richtig. Dabei sollte jedoch nicht vergessen werden, daß dieser Idee ein umfangreiches mathematisches Gedankengebäude zugrunde liegt, daß sich mit der Zerlegung von Signalen nach verschiedenen Basisfunktionen und deren Fourier-Transformation beschäftigt. Diese lassen sich unter dem Begriff der 'Wavelets' zusammenfassen, was so viel wie 'kleine Welle' bedeutet. Die Gaußfunktionen, wie sie hier verwendet werden, gehören dabei zu den 'Gabor Wavelets'. Das folgende Kapitel soll eine kleine Einführung in die Gedankenwelt der Wavelets geben und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Fouriertransformationen sind als Hilfsmittel zur Verarbeitung, Darstellung und Speicherung von Information in vielen Bereichen von Wissenschaft und Technik unverzichtbar. Dies ist nicht verwunderlich, denn auch in der Mathematischen Beschreibung der Natur begegnet man immer wieder Fouriertransformationen. Intensiv wurde die Forschung in Bereichen der angewandten Mathematik und der Signalverarbeitung betrieben. Wichtige Grundlagen dafür wurden in den 40er Jahren gelegt, unter anderem von Shannon und Gabor. Heute wird ein ganzer Bereich dieser Mathematik als 'Gabor Analysis' bezeichnet, die der 1946 von Dennis Gabor veröffentlichten "Theory of Communication" [71] Rechnung trägt. Hier soll eine kurze Einführung in die Ansätze der Gabor Analysis genügen, der interessierte Leser sei auf die umfangreiche Fachliteratur verwiesen, wie [72] und [73].

Als Beispiel für die Bedeutung einer geeigneten Darstellung eines Signals wählen Feichinger und Strohmer [72] einen Ausschnitt aus einem Musikstück. Ein solches Signal ist nicht stationär (oder periodisch) in der Zeit, sondern veränderlich, es besteht aus einzelnen Noten mit einer definierten Struktur sowohl in der Zeit als auch in der Frequenz. Stellt man dieses Signal im Zeitraum dar, gewinnt man Information über den Wechsel von einer Note zur nächsten, jedoch keine darüber, welche Note gespielt wird. Stellt man das Signal statt dessen im Frequenzraum dar, sind die Noten klar identifizierbar, die Information über ihre Länge und den Zeitpunkt zu dem sie gespielt werden, ist allerdings in den Phasen verborgen. Eine befriedigende Darstellung wäre also nur eine, die sowohl im Zeit- als auch im Frequenzraum lokalisiert ist. Der besseren Nutzbarkeit wegen sollte diese Darstellung zusätzlich diskret sein. Dies ist mathematisch nicht selbstverständlich, da das Ergebnis einer Verschiebung eines lokalisierten Signals in den entsprechenden Fourierraum prinzipiell zunächst nicht mehr lokalisiert ist.

Gabor schlug vor, die Funktion f in eine Serie von Basisfunktionen zu entwickeln, die von einer Ausgangsfunktion durch Translation und Modulation hervorgehen.

$$f(t) = \sum_{n,m} c_{m,n} g_{m,m}(t) \qquad m, m \in Z \tag{B.1}$$

$$g_{m,n}(t) = g(t - na)e^{2\pi imbt} \tag{B.2}$$

Dabei sind a und b die Parameter der Verschiebung der Funktion $g(t)$ im Zeit- und Frequenzraum, die Anordnung der Funktionen kann man als Gitter bezeichnen. Wenn $g(t)$ quasi-lokalisiert [15] im Ursprung ist, ist sie auch quasi-lokalisiert in jedem Punkt der Darstellung.

Eine Funktion, die diese Anforderung erfüllt, ist die von Gabor vorgeschlagene Gaußfunktion.

$$g_{m,n}(t) = Ce^{2\pi it\omega_o} e^{-s(t-t_o)^2} \quad s > 0 \tag{B.3}$$

Sie ist analytisch Fourier-transformierbar, wobei $\mathcal{F}g(t)$ ebenfalls die Form einer Gaußfunktion hat.

Darstellung im Zeitraum und Fourierzerlegung sind dabei Grenzfälle der Gabor Zerlegung. Erstere ist mit $s \to 0$ eine Darstellung durch δ-Distributionen, im letzteren Fall geht g für $s \to \infty$ in Sinus- und Cosinusfunktionen über.

Ein erster Ansatz, um ein sich unvorhersehbar veränderndes Signal zu beschreiben, wäre es 'in Stücke zu schneiden' und die einzelnen Teile zu transformieren ('window-function'). Dieser Ansatz ist allerdings nicht sehr erfolgversprechend, da die scharfen Kanten als abrupte Änderung des Signals verstanden werden und sich in großen Fourierkoeffizienten bei hohen Frequenzen äußern. Ein Tiefpaßfilter wird häufig zur Unterdrückung dieser Beiträge verwendet.

Ein eleganterer Weg zur Vermeidung diese Artefakte ist die Verwendung eines Fensters, daß im Zentrum den Wert 1 hat und zu den Rändern hin abfällt. Eine Reihe dieser Fenster, die durch Verschiebung des gleichen Fensters entlang der Zeitachse beschrieben werden können, zerlegt das Signal in transformierbare Teile. Das gleiche geschieht auch im Frequenzraum. Dabei wird das Fenster, definiert durch die Verschiebevektoren a und b, mit dem Signal multipliziert - man erhält einen "Schnappschuß" des Signals in einem Zeit- und Frequenzfenster. Dies illustriert Abb. B.1. Die zugehörige Fouriertransformation jedes dieser Teilstücke wird dann als 'short time Fourier transform' (STFT) bezeichnet. Dabei ist die Fouriertransformation des Produktes zweier Funktionen die Faltung ihrer Fouriertransformationen.

$$\mathcal{V}f(t, \omega) = \int f(s)g^*(s - t)e^{-2\pi i\omega s}ds \tag{B.4}$$

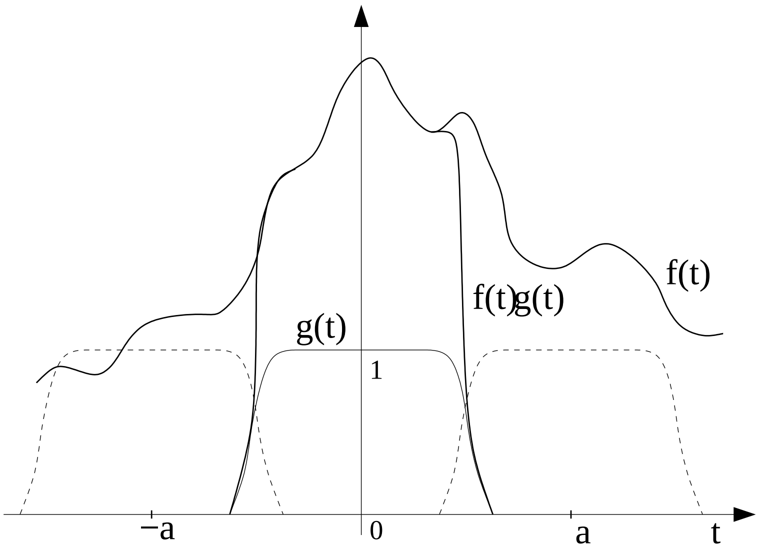


Abbildung B.1: Das Fenster $g(t)$ angewandt auf die Funktion $f(t)$ erlaubt die Fouriertransformation eines Bereiches der Funktion $f(t)$. Die Fensterfunktion ist lokalisiert in einem Bereich um den Ursprung herum. Ihre Verschiebung entlang der Zeitachse um Vielfache von a erlaubt die Beschreibung einer Reihe von 'Schnappschüssen' von $f(t)$ zu verschiedenen Zeitpunkten.

Diese Transformation ist umkehrbar, da $g(t)$ bekannt und transformierbar ist. Ein Satz von Funktionen $g_{m,n}$ (d.h. eine Funktion der Form $g(t)$ und die zugehörigen Translations- und Modulationsvektoren werden als 'Gabor Frame' bezeichnet, die zugehörige Zerlegung als Gabor Transformation. Von entscheidender Bedeutung ist hier, daß durch die geeignete Wahl von $g(t)$ $f(t)$ durch die entsprechende Umkehrtransformation eindeutig rekonstruiert werden kann.

Das Problem des 'Samplings' läßt sich im Rahmen der Gabor Frames auf sehr elegante Weise diskutieren. Es lassen sich bei einer Form der Basisfunktionen wie in Gl. B.2 drei Fälle unterscheiden:

- *oversampling* $ab < 1$: Es ist mehr Information vorhanden, als prinzipiell erforderlich. In einer eindimensionalen Darstellung, wie in Abb. B.1 bedeutete dies z.B., daß die Verschiebung a kleiner ist als die Breite der Gaußfunktionen.

- *critical sampling* $ab = 1$: Eine eindeutige Beschreibung der Funktion ist gerade möglich, jedoch ohne sehr gute Auflösung. Der Abstand der Meßpunkte ist so gewählt, daß sie gerade der Auflösungsgrenze entsprechen.

- *undersampling* $ab > 1$: Die Gabor Zerlegung ist unvollständig, eine ausreichende Approximation nicht gegeben. In der Darstellung von Abb. B.1 bedeutet dies einen Abstand der Gaußfunktionen voneinander, der größer ist als ihre Breite.

Die Zerlegung in Gaußfunktionen ist nur ein möglicher Weg der Signalanalyse. Verschiedene andere Zerlegungen wurden im Laufe der Entwicklung vorgeschlagen und unterscheiden sich in der Form der Funktionen. Ein Wavelet ist nach Teolis [73] eine Funktion, die nur in einem kleinen, lokalisierten Bereich (der Zeit) einen Ausbruch begrenzter Energie hat und eine Art von Oszillation zeigt.

Anhang C

Das Programmpaket EDEN

Der Algorithmus EDENs nutzt eine sog. 'conjugate-gradient' Prozedur. Die hier verwendete wurde von Goodman, Johansson und Lawrence entwickelt [74]. Sie führt die Suche nach der bestmöglichen Elektronendichte im Realraum durch, unter Berücksichtigung des Positivitätskriteriums, wobei die bereits beschriebene Kostenfunktion als Kriterium für die Güte der Lösung gilt. Diese Prozedur ähnelt der des 'Steepest-descent', wie sie in Abb. 4.2 dargestellt ist.

Der Lösungsalgorithmus EDENs teilt sich auf in eine innere und eine äußere Schleife (vgl. auch Abb. C.1). Die innere Schleife umfaßt die oben bereits beschriebenen conjugate-gradient Prozedur. Diese sucht so lange nach der bestmöglichen Elektronendichteverteilung, bis eines der Abbruchkriterien erfüllt ist. Abbruchkriterien für die innere Schleife sind:

- Der Gradient der Kostenfunktion fällt unter einen festgelegten Grenzwert, d.h. es ist ein Minimum der Kostenfunktion gefunden. (*df-dx-crit.*)
- Der Wert der Kostenfunktion fällt unter einen Wert, der von den Standartabweichungen der Meßwerte festgelegt wurde. Weitere Verfeinerungen liegen dann in einem Bereich unterhalb der Meßgenauigkeit. (*discrepancy principle*)
- Eine maximale Anzahl von Iterationen wird überschritten.

Ist eines dieser Kriterien erfüllt, beginnt die äußere Schleife. Diese symmetrisiert die Lösung nach den vorgegebenen Symmetrieoperationen, aktualisiert das Modell durch Addition der neu gefundenen Elektronendichte, berechnet den R-Faktor und schreibt die Ausgabedatensätze. Dann erst werden auch für diese äußere Schleife die Abbruchbedingungen überprüft. Die Abbruchbedingungen der äußeren Schleife sind:

- Die Wert der Kostenfunktion nimmt nicht mehr deutlich genug ab. (*standard deviation not decreasing*)
- Die Elektronendichteverteilung ist unverändert geblieben.
- Der R-Faktor ist faktisch 0. Dieser Fall kann eintreten, wenn das System deutlich überbestimmt ist.
- Das oben bereits erwähnte 'discrepancy principle' ist erfüllt.

Im Programmpaket **EDEN** stehen eine ganze Reihe von Programmen zur Verfügung, die teils notwendig zur Bearbeitung eines Datensatzes sind, teils zusätzliche Hilfsprogramme sind. Diese sind ausführlich beschrieben in [59] und [75]. Trotzdem soll hier ein Überblick über die wichtigsten Bestandteile

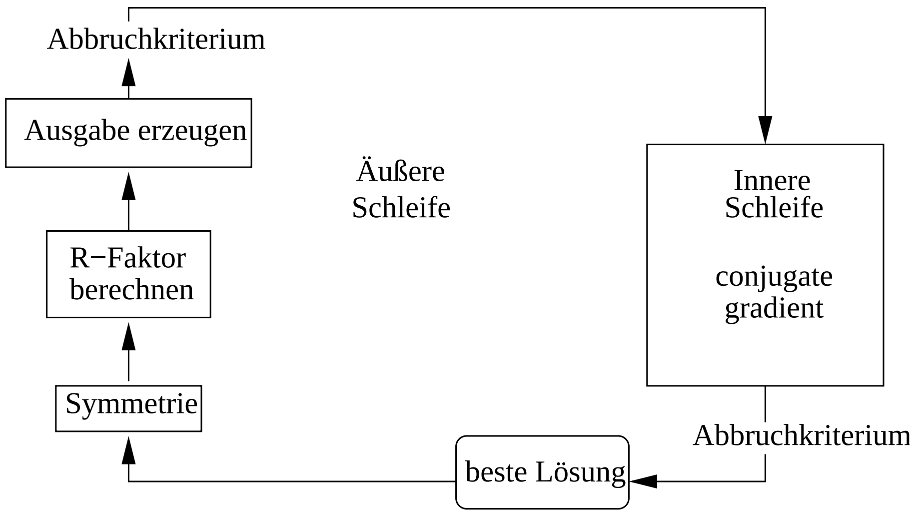


Abbildung C.1: Die Optimierungsprozedur in SOLVE mit innerer und äußerer Schleife. Einzelheiten siehe Text.

von EDEN, die Vorgehensweise bei der Lösung eines Datensatzes und verschiedene der wichtigsten Parameter gegeben werden. Das Kernstück EDENs, der Lösungsalgorithmus, ist in die Unterpakete BACK und SOLVE eingebunden. Zu den Preprozessoren gehören Pakete zur Datenbearbeitung wie z.B. EXPANDFO/EXPANDFC, APODIZEFO/APODIZEFC sowie BACK, zu den Postprozessoren gehört REGRID. Die Vorgehensweise, wie sie für EDEN zur Lösung eines Datensatzes vorgesehen ist, ist in Abb. C.2 dargestellt.

Nicht dargestellt sind in Abb. C.2 Schritte, die z.B. die Definition des Problems beinhalten. So wird ein gemessener Datensatz zunächst bearbeitet, d.h. im Hinblick auf verschiedenste störende Einflüsse und systematische Fehler korrigiert sowie über mehrfach gemessene Reflexintensitäten gemittelt. Da EDEN als Eingabe $|F_h|$-Werte in einem Datensatz festgelegter Form (mit der Endung .fobs) verlangt, müssen diese, unter der Annahme, daß gemäß der kinematischen Theorie $I_h \propto |F_h|^2$ gilt, aus $\sqrt{I_h}$ berechnet werden und durch Finden eines geeigneten Skalierungsfaktors auf absolute Werte (in electron units, vgl. Anhang A) gebracht werden. Bei dieser Berechnung ist zu beachten, daß manche Datenreduktionsprogramme, bedingt durch Untergrundabzug etc., auch negative Werte für die korrigierten Intensitäten zulassen. Diese können dann auf 0 gesetzt werden. Zusätzlich zu einer korrekten Skalierung des Datensatzes verlangt EDEN grundsätzlich einen Wert für $F_{(000)}$ im Eingabedatensatz. Dieser beinhaltet nur die Gesamtzahl der Elektronen in der Elementarzelle, muß dem Datensatz aber nachträglich hin-

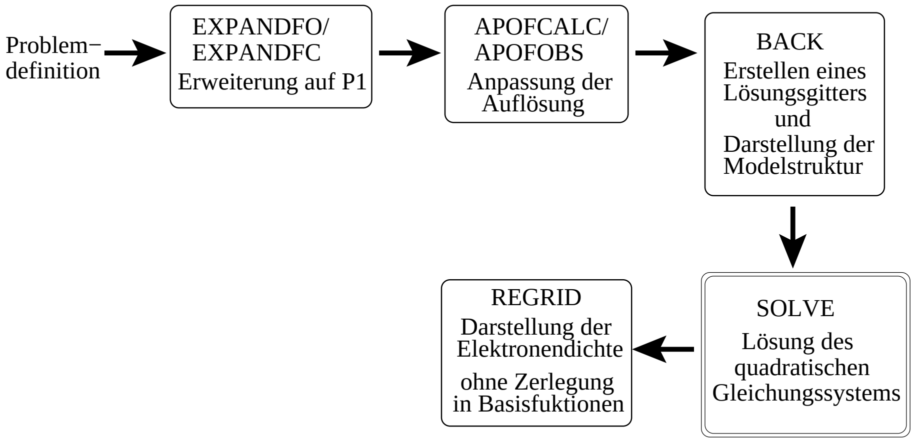


Abbildung C.2: Die prinzipielle Vorgehensweise bei der Lösung eines Datensatzes mit EDEN. Der Optimierungsalgorithmus ist in den Programmen BACK und SOLVE eingebunden.

zugefügt werden, da ein Reflex (000) nie vermessen wird. Damit fehlt aber auch das einzige aussagekräftige Kriterium zur Normierung der Daten auf einer absoluten Skala. In einem Datensatz, für den die Wilsonstatistik gilt - dies ist für Proteinkristalle i.a. der Fall - ist die Skalierung ebenfalls relativ einfach und der Skalierungsfaktor wird von APODFO (s.u.) berechnet. Ist der unbekannte Anteil der Struktur sehr klein, kann eine korrekte Skalierung durch Vergleich mit einem berechneten Datensatz gefunden werden. In anderen Fällen, insbesondere hoch symmetrischen Kristallen mit einem relativ großen unbekannten Anteil, kann die Skalierung dagegen nur sehr vage sein. Eine Anpassung der Skalierung im Rahmen des Optimierungsprozesses ist jedoch nicht vorgesehen. Die korrekte Skalierung des Datensatzes ist eine der wichtigsten Voraussetzungen für eine erfolgreiche Lösung. Weiter soll davon ausgegangen werden, daß Raumgruppe und Gitterparameter des Datensatzes bekannt sind.

Ein weiterer Bestandteil der Problemdefinition ist die Konstruktion des Models, das als bekannter Anteil der Struktur für die Erzeugung der Referenzwelle verantwortlich ist. Aus diesen Atompositionen wird ein Satz von Strukturfaktoren F_{model} ($|F_{(hkl)}|$ und Phase) berechnet, die dann als Eingabedatensatz mit der Endung .fcalc dienen. Diese Berechnung wird nicht mit EDEN vorgenommen, sondern es wurde gemäß dem in Anhang A beschriebenen Vorgehen eine Routine entwickelt.

Als nächster Schritt ist die angestrebte Auflösung (INPUT-RES) festzulegen, die mit dem Gitterabstand zusammenhängt. Dabei ist $\Delta r_{inp} \approx 0,7\times$INPUT-RES für zentrierte Gitter; 0,6 für primitive. Das Gitter, das später nach dieser Eingabe gewählt wird, entspricht allerdings nur annähernd dieser Vorgabe. Zur Wahl des Lösungsgitters werden zunächst $|\vec{a}|/\Delta r_{inp}$, $|\vec{b}|/\Delta r_{inp}$ und $|\vec{c}|/\Delta r_{inp}$ berechnet und die so erhaltenen Werte auf- oder abgerundet, wobei das Ergebnis durch 2, 3 oder 5 teilbar sein muß. Dies ist eine Anforderung der FFT-Prozedur.

Der erste Schritt unter Anwendung von EDEN ist die Erweiterung des Datensatzes. Dazu werden die Preprozessoren EXPANDFO bzw. EXPANDFC verwendet, die sowohl die gemessenen als auch die berechneten Daten gemäß der anzugebenden Raumgruppe auf die obere Halbkugel ($0 <$h$< \infty$) erweitern. Hier zeigt sich, ob die gemessenen Daten für EDEN verwendbar sind und die korrekte Raumgruppe gewählt wurde. Theoretisch äquivalente, jedoch nicht übereinstimmende Reflexe werden angezeigt. Das gleiche gilt für die berechneten Daten. Eine falsche Wahl des Ursprungs (vgl. auch Kap. 7) fällt hier durch Inkonsistenz bezüglich der von EDEN ausgeführten Symmetrioperationen auf. Diese Erweiterung der Daten ist in EDEN 3.1 obsolet.

Der zweite Schritt von EDEN ist die Anpassung der Auflösung mittels der Preprozessoren APODFO und APODFC. Dieser Schritt erweist sich später noch als einer der kritischsten bei der Lösung eines Datensatzes. Es soll hier nur die Notwendigkeit der Anpassung der Auflösung unterstrichen und die Funktionsweise dieser Programme erläutert werden.

Stellt man einen Datensatz als $|F_{(hkl)}(1/d_{hkl}^2)|$ dar, spiegelt sich die Auflösung in der Steigung wider. Diese Art der Darstellung entspricht einem Wilsonplot, es ist aber in kubischen Systemen auch hinreichend $|F_{(hkl)}(h^2 + k^2 + l^2)|$ darzustellen. Anschaulich gesprochen zeichnet sich eine geringe Steigung dadurch aus, daß sich auch die Amplituden von Reflexen großer (hkl) noch signifikant von null unterscheiden. Diese enthalten im Sinne der Fourierdarstellung Information über feine Strukturen. Demzufolge bedeutet eine Verringerung der Auflösung in einem Datensatz auch eine Vergrößerung der Steigung um einen Faktor e^{-B_W/d_{hkl}^2}. Da $1/d_{hkl}^2 = \sin^2\theta/\lambda^2$ ist, bedeutet eine Anpassung der Auflösung nichts weiter als die Einführung eines globalen Debye-Waller-Faktors, der - übertragen in den realen Raum - die Elektronendichte so weit 'verschmiert', daß die sich dadurch ergebene Auflösungsgrenze der Breite der durch das Lösungsgitter festgelegten Gaußfunktionen entspricht. Das Optimierungsverfahren EDENs paßt nur die Amplituden an, nicht aber die Auflösung, wobei eine falsch gewählte Auflösung einen schwerwiegenden systematischen Fehler darstellt[1].

APODFC bzw. APODFO berechnen zu einem berechneten bzw. gemes-

[1]In der Tat zeigt sich, daß EDEN sehr wohl in der Lage ist, die Auflösung der gefundenen Lösung der bis zu einem gewissen Grad der geringeren Auflösung der Daten anzupassen. Umgekehrt ist dies jedoch nicht der Fall.

senen Datensatz und einer vorgegebenen angestrebten Auflösung die Normierungswerte sowie die 'künstlichen' Debye-Waller-Faktoren und passen die Auflösung des Datensatzes der angestrebten Auflösung an. Unter der Annahme, daß der Datensatz der Wilsonstatistik gehorche, kann der reziproke Raum in Schalen gleicher Dicke in $1/d_{hkl}^2$ unterteilt und in diesen ein Mittelwert aller Streuamplituden gebildet werden, die dann die Steigung des Datensatzes im Wilsonplot widerspiegelt. Diese Funktion kann dann - mit Ausnahme sehr kleiner und sehr großer (hkl) - als linear betrachtet werden. Daraus werden Steigung und y-Achsenabschnitt bestimmt. Das Resultat sind ein gemessener und ein berechneter Datensatz, beide auf absolute Werte skaliert und mit der passenden Auflösung versehen.

Der nächste Schritt besteht in der Definition des Problems in einer für den Lösungsalgorithmus passenden Form. Dem dient das Programm BACK. In dieser Phase wird der Lösungsraum aufgesetzt, d.h. das Lösungsgitter wird - wie oben beschrieben - gemäß der angestrebten Auflösung definiert und eine Approximation der bekannten Elektronendichte aus dem Modeldatensatz in Gaußschen Basisfunktionen analog zu Gleichung 2.6 gefunden. Das Resultat sind ein Satz von n_p, in binärer Form sowie die dieser Approximation entsprechenden Strukturfaktoren in der gleichen Form wie der Eingabedatensatz. Zusätzlich wird ein R-Faktor für diese Approximation angegeben, der die Übereinstimmung zwischen berechnetem und durch die Zerlegung in Basisfunktionen entstandenem Datensatz widerspiegelt. Obwohl es prinzipiell möglich wäre, die dem Modell zugrunde liegende Elektronendichteverteilung durch eine Fourierrücktransformation der mit Betrag und Phase bekannten Strukturfaktoren zu bestimmen, wird in EDEN darauf verzichtet. Stattdessen wird nach dem gleichen Verfahren, welches auch zur Lösung verwendet wird, eine optimale Elektronendichteverteilung durch Minimierung der Kostenfunktion

$$f_{back} = \sum_h |F_{model} \exp\left[-\delta\eta(\pi\Delta r|h|)^2\right] - O(\vec{h})|^2 \tag{C.1}$$

gesucht, die dadurch auch die Anforderung der Positivität erfüllt. Damit wird die äußere Schleife des Algorithmus einmal durchlaufen. Ein deutlicher Vorteil dieses zunächst kompliziert anmutenden Vorgehens liegt in der Stabilität auch gegenüber fehlenden Daten und in der Umgehung von Abbrucheffekten. Fehlende Datenpunkte wirken im Falle einer Rücktansformation wie Kanten und liefern als Lösung unter Umständen negative Elektronendichten.

Die so erzeugten und hinsichtlich Skalierung und Auflösung optimal angepaßten Datensätze sind dann der Ausgangspunkt für den eigentlichen Lösungsalgorithmus SOLVE. Dieses 'Kernstück' von EDEN wurde bereits oben ausführlich beschrieben. SOLVE gestattet diverse Einflußnahmen auf verschiedenste Parameter. Einer der wichtigsten Parameter entscheidet, ob SOLVE im COMPLETION oder CORRECTION Modus arbeiten soll und bestimmt damit direkt, auf welche Weise das Positivitätskriterium angewendet wird. Während im COMPLETION Modus das Modell als unbedingt richtig angenommen wird, läßt der CORRECTION Modus auch eine Verringerung der Elektronendichte zu. Im ersten Fall wird das Kriterium der Positivität also auf die neu gefundene Elektronendichte angewandt, im zweiten Fall wird nur sichergestellt, daß die gesamte Elektronendichte in einem Punkt nicht negativ wird. Da letzteres völlig hinreichend ist, wird hier nur im CORRECTION Modus gerechnet. Zu diesen Parametern gehören ebenfalls die freie Wahl von η sowie den Schwellenwerten von Abbruchkriterien ebenso wie die Berücksichtigung zusätzlicher Randbedingungen. Auf einige dieser Randbedingungen soll hier kurz eingegangen werden.

Zu den möglichen zusätzlichen Randbedingungen gehören das 'Festhalten' einzelner Punkte oder Bereiche mittels eines Targets, NCS (non-crystallographic symmetry), MIR (multiple isomorphous replacement) oder MAD (multiple anomalous dispersion). Wie auch in Algorithmen der Kristallographie üblich, wird eine zusätzliche Randbedingung mittels eines Lagrange-Multiplikators λ_L in die Kostenfunktion eingebunden. Diese hat dann - z.B. im Falle eines Targets - die Form:

$$f_C = f_{eden} + \lambda_L \sum_{\vec{h}} w(\vec{h})^2 (n_p - n_{p,target})^2. \tag{C.2}$$

Das Program MAKETAR erzeugt die dazu nötige Maske aus einem von BACK oder SOLVE erzeugten Ausgabedatensatz nach einem frei wählbaren Grenzwert. Als Ergebnis liefert SOLVE - ähnlich wie BACK - die gefundene Lösung (d.h. hier die gesamte Elektronendichte in der Elementarzelle) in binärer Form als Repräsentation durch Basisfunktionen sowie die zugehörigen Strukturfaktoren.

Um diese Ausgabe der Lösung im Realraum in eine graphisch darstellbare Form zu bringen, bedarf es noch des Postprozessors REGRID. Dieses Programm interpoliert zwischen den Punkten des Lösungsgitters und erzeugt eine 'Karte' von mit den el/Å^3-Werten an jedem Punkt eines zweifach (optional auch N-fach, N gerade für bc-Lösungsgitter) feineren Gitters. Diese (mit der Endung .map bezeichneten) Daten können dann in ein Graphikprogramm eingelesen und dargestellt werden.

Literaturverzeichnis

[1] D. Gábor. A new microscopic principle. *Natur 161, 777*, 1948.

[2] A. Szöke. X-ray and Electron Holography using a local reference beam. In D. T. Attwood, J. Bokor, editor, *Short Wavelength Coherent Radiation: Generation and Applications, AIP Conf. Proc. No. 147*, pages 361–367. American Institute of Physics, New York, 1986.

[3] A. Szöke. Holographic Methods in X-ray Crystallography. II. Detailed Theory and Connection to Other Methods of Crystallography. *Acta Crystallographica A49, 853-866*, 1993.

[4] A. Szöke. Holographic Microscopy with a Complicated Reference. *Journal of Imaging Science and Technology Vol. 41 (No. 4), 332-341*, 1997.

[5] J. R. Somoza et al. Holographic Methods in X-ray Crystallography. IV. A Fast Algorithm and its Application to Macromolecular Crystallography. *Acta Crystallographica A51, 691-703*, 1995.

[6] W. L. Bragg and J. West. A note on Representation of Crystal Structure by Fourier Series. *Phil. Mag. S. 7, Vol. 10, No. 66, 823-841*, 1930.

[7] J. M. Cowley. *Diffraction Physics*. North-Holland, 2nd ed.

[8] A. Szöke. Time-resolved holographic diffraction at atomic resolution. *Chemical Physics Letters 313, 777-788*, 1999.

[9] B. K. Vainshtein. *Structure of Crystals*. Springer, 1996.

[10] J. R. Fienup. Phase retrieval algorithms: a comparison. *APPLIED OPTICS Vol. 21 (No. 15), 2758-2769*, 1982.

[11] R. P. Millane. Phase retrieval in crystallography and optics. *J. Opt. Soc. Am. A, Vol. 7 (No. 3), 394-411*, 1990.

[12] C. E. Shannon. A Mathematical Theory of Communication. *The Bell System Technical Journal, Vol. 27, 379-423, 623-656* , 1948.

[13] E. L. O'Neill and A. Walther. The question of phase in image formation. *Opt. Acta 10, 33-40*, 1963.

[14] A. Walther. The question of phase retrieval in optics. *Opt. Acta 10, 41-49*, 1963.

[15] R. H. T. Bates. Fourier phase problems are uniquely solvable in more than one dimension. I: Underlying theory. *OPTIK 61, (No. 3), 247-262*, 1982.

[16] R. Barakat and G. Newsam. Necessary conditions for a unique solution in two-dimensional phase recovery. *J. Math. Phys. 25, 3190-3193*, 1984.

[17] R. W. Gerchberg, W. O. Saxton. A Practical Algorithm for the Determination of Phase from Image and Diffraction Plane Pictures. *OPTIK Vol. 35 (No. 2), 237-246*, 1972.

[18] P. Combettes. The convex Feasability Problem in Image Recovery. In P. Hawkes, editor, *Advances in Imaging and Electron Physics*, volume 95. Acad. Press, NY, 1996.

[19] J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz and D. Sayre. Extending the methology of X-ray chrystallography to allow imaging of micrometre-sized non-crystalline specisms. *NATURE Vol. 400*, July 1999.

[20] B. K. Vainshtein. *Fundamentals of Crystals*. Springer, 1996.

[21] J. D. Dunitz. *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*. Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, 1995.

[22] A. Albinati. *International Tables for Crystallography C: Mathematical, Physical and Chemical Tables*, chapter 8. Refinement of Structural Parameters. International Union of Crystallography, 1992.

[23] J. Karle and H. Hauptman. The Phases and Magnitudes of the Structure Factors. *Acta Cryst. 3, 181-187*, 1950.

[24] A. L. Patterson. Fourier-series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. *Phys. Rev. 46, 372*, 1934.

[25] F. Zernike and J. A. Prins. Die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten als Effekt der Molekülanordnung. *Zeitschr. f. Physik 41, 184*, 1927.

[26] B. E. Warren and N. S. Gingrich. Fourier integral analysis of X-ray powder patterns. *Phys. Rev. 46, 368*, 1934.

[27] H. Lipson and W. Cochran. *The determination of crystal structures.* Bell and sons, London, 1953.

[28] A. Szöke, H. Szöke, J. R. Somoza. Holographic Methods in X-ray Crystallography. V. Multiple Isomorphous Replacement, Multiple Anomalous Dispersion and Non-crystallographic Symmetry. *Acta Crystallographica A53, 291-313*, 1997.

[29] G. Bricogne. Maximum Entropy and the Foundations of Direct Methods. *Acta Cryst. A40, 410-445*, 1984.

[30] K. Hümer and E. Weckert. Multiple-Beam X-Ray diffraction for Physical Determination of Reflection Phases and its Applications. *Acta Cryst. A 53, 108-143*, 1997.

[31] K. Anduleit. Direkte Kristallstrukturbestimmung nicht zentrosymmetrischer Kristalle mittels stehender Wellenfelder. Master's thesis, Universität Hamburg, 1998.

[32] T. Gog et al. X-ray Holography with Atomic Resolution: Atomic Images of Hematite (Fe_2O_3). *Phys. Rev. Letters 76, 3132*, 1996.

[33] T. C. Hiort. *X-Ray Fluorescence Holography and Multiple Energy X-Ray Holography: A Comparative Study.* PhD thesis, Universität Hamburg / DESY, DESY-THESIS-2000-021, 2000.

[34] J. J. Barton. Photoelectron Holographie. *Phys. Rev. Letters, Vol. 61, No. 12, 1356-1359*, 1988.

[35] J. J. Barton. Photoelectron Holography = Holography + Photoelectron Diffraction. *J. of Electr. Spectr. and Rel. Phen., 51, 37-53*, 1990.

[36] W. Kossel, H. Loeck und H. Voges. Die Richtungsverteilung der in einem Kristall entstandenen charakteristischen Röntgenstrahlung. *Z. Physik 94, 139*, 1935.

[37] Max von Laue. *Röntgenstrahlinterferenzen.* Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt a.M., 1960.

[38] A. Authier. *Dynamical Theory of X-Ray Diffraction.* Oxford Press, 2001.

[39] B. Adams et al. Atomic holography with x rays. *Phys. Rev. B, Vol. 57, No. 13, 7526-7534*, 1998.

[40] G. J. Maalouf et al. Holographic Methods in X-ray Crystallography. III. First Numerical Results. *Acta Crystallographica A49, 866-871*, 1993.

[41] P. J. Brown et al. *International Tables for Crystallography C: Mathematical, Physical and Chemical Tables*, chapter 6. Interpretation of diffractet Intensities. International Union for Crystallography, 1992.

[42] T. Lippmann, J. Schneider. Accurate structure-factor measurements using high-energy synchrotron radiation: a test on cuprite, Cu_2O. *Jounal of Applied Crystallography 33, 156-167*, 2000.

[43] N. B. Grigor'eva, L. P. Otroshchenko, B. A. Maksimov et al. X-ray Study of Single Crystals of the $Ca_{0.65}Ho_{0.35}F_{2.35}$ Solid Solution with the Modified Fluorite Structure. *Crystallography Reports Vol. 41,No. 1, 45-49*, 1996.

[44] S. Matthes. *Mineralogie.* Springer-Verlag, 3rd edition, 1990.

[45] J. D. H. Donnay, editor. *Crystal Data Determinative Tables*, volume Vol. II: inorganic components. Am. Cryst. Assoc., 1973.

[46] B. T. M. Willis. Structures of UO_2, $UO_{2+\alpha}$ and U_4O_9 by neutron diffraction. *J. de Physique, Vol. 25, 431*, 1964.

[47] B. Burans et al. *International Tables for Crystallography C: Mathematical, Physical and Chemical Tables*, chapter 2. Diffraction Geometry and its practical realisation. International Union of Crystallography, 1992.

[48] L. Pauling, M. D. Shappell. The Crystal Structure of Bixbyite and the C-Modification of the Sesquioxides. *Zeitschr. f. Kristallographie, Bd. 75, 128-142*, 1930.

[49] T. Schleid et al. Single Crystals of Rare Earth Oxides from Reducing Halide Melts. *J. of the Less-Common Metals 149, 73-80*, 1989.

[50] V. Peters. Spektroskopie und Lasereigenschaften erbium- und praseodymdotierter hochschmelzender Oxide. Master's thesis, Universität Hamburg, 1998.

[51] F. Schmid and D. Viechnicki. Growth of Sapphire Disks from the Melt by Gradient Furnace Technique. *J. of the Am. Cer. Soc., Vol. 53, No. 9, 528-529*, 1970.

[52] J. Zellner, K. Eichhorn, E. Weckert. Erfahrungen mit einem Plastikszintillationszähler bei Synchrotronstrahlungsexperimenten. *Z. Krist. Suppl. 11, 163*, 1996.

[53] K. Eichhorn. *AVSORT. Scaling, Sorting, Merging Averaging.* Fr Kristallographie, Universität des Saarlandes, Saarbuücken, 1978.

[54] *The SHELX-97 Manual.*

[55] A. A. Kaminskii. *Laser Crystals - Their Physics and Properties.* Springer Verlag, 1990.

[56] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik.* R. Oldenbourg Verl. München Wien, 1983.

[57] V. Peters, L. Fornasiero, E. Mix, A. Diening, K. Petermann and G. Huber. Spectroscopic Characterization and Diode-Pumped Laser Action at 2.7 *mu* m of Er:Lu_2O_3. In *Proceedings CLEO-Europe, Glasgow, United Kingdom, technical digest CFF10*, 1998.

[58] V. Peters. *Growth and Spectroscopy of Ytterbium-doped Sesquioxides.* PhD thesis, Universität Hamburg, 2001.

[59] *Eden User Manual Version 2.8.*

[60] A. D. Booth. The accuracy of atomic co-ordinates derived from Fourier series in X-ray structure analysis. *Proc. Roy. Soc. A. 188, 77*, 1946.

[61] W. Kleber. *Einführung in die Kristallographie.* VEB Verlag Technik, Berlin, 1983.

[62] I. Robinson. Imaging the Shapes of Nanocrystals unsing coherent X-Ray diffraction. Workshop on New Approaches to the Phase Problem for Non-Periodic Objects, May 17-19, 2001, Lawrence Berkeley Nat. Lab.

[63] R. Neutze et al. Potential for biomolecular imaging with femtosecond X-ray pulses. *NATURE, Vol. 406, 752-757*, 2000.

[64] J. Frank. Cyro-electron microscopy and 3D reconstruction of single, asymmetric biological molecules. Workshop on New Approaches to the Phase Problem for Non-Periodic Objects, May 17-19, 2001, Lawrence Berkeley Nat. Lab.

[65] L. V. Azároff. *Elements of X-Ray Crystallography.* McGraw-Hill, Inc., 1968.

[66] P. J. Brown, A. G. Fox, E. N. Maslen et al. Interpretation of diffracted intensities. In *International Tables for Crystallography Vol. C, Mathematical, Physical and Chemical Tables.* International Union of Crystallography, 1992.

[67] R. H. Pratt et al. New relativistic S-matrix results for scattering - beyond the usual anomalous factors/beyond impulse approximation. In G. Materlik, C. J. Sparks, K. Fischer, editor, *Resonant Anomalous X-Ray Scattering - Theory and Applications.* North Holland, 1994.

[68] N. Kato. On Extinction. I. General Formulation. *Acta Cryst. A 32, 453-457*, 1976.

[69] A. C. Larson. The Inclusion of Secondary Extinction in Least-Squares Refinement of Crystal Structures. In S. R. Hall F. R. Ahmed and C. P. Huber, editors, *Crystallographic Computing, 291-294*, 1970.

[70] C. Giacovazzo. *Direct Phasing in Crystallography - Fundamentals and Applications.* Oxford Univ. Press, 1998.

[71] D. Gabor. Theory of Communication. *J.IEE, Vol. 93, Part III, No. 26, 429-457*, 1946.

[72] H. G. Feichinger and T. Strohmer, editor. *Gabor Analysis and Algorithms, Theory and Applications.* Birkhäuser, 1998.

[73] A. Teolis. *Computational Signal Processing with Wavelets.* Birkhäuser, 1998.

[74] D. M. Goodman, E. M. Johansson, T. W. Lawrence. Ch. 11. In C. R. Rao, editor, *Multivariate Analysis: Future Directions.* 1993.

[75] H. Szöke. *Eden User Manual Version 3.1*, Oct. 2000.

Und man siehet die im Lichte
Die im Dunkeln sieht man nicht.

(Bertolt Brecht, Die Dreigroschenoper)

Mein Dank gilt allen, die mir bei der Entstehung dieser Arbeit geholfen haben - die im Lichte wie die im Dunkeln.

- Prof. Dr. Gerd Materlik, der dieses spannende Thema hervorzauberte, für alle Unterstützung, die Herausforderungen und die Möglichkeit, viel neues zu lernen.
- Prof. Dr. Ulrich Bismayer und Prof. Dr. Günter Huber, die sich bereit erklärten, die Aufgabe von Gutachtern zu übernehmen.
- Abraham und Hanna Szöke, für ihre liebevolle Gastfreundschaft, ihre unermüdliche Hilfe und die Möglichkeit, EDEN zu nutzen.
- Dr. Volker Peters, der aus seiner großen, bunten Sammlung einige Kristalle entbehren konnte, für die Überlassung der Scandiumoxid-Proben und alle Hilfe und Diskussionsbereitschaft.
- Dr. Klaus Petermann für die entscheidende Hilfe bei der Erklärung des Erbium-Einbaus in Sesquioxiden.
- Dr. Hans-Georg Krane für einen Crash-Kurs in Sachen Probenpräparation und seine Unterstützung bei den Messungen.
- Dr. Gunadi Adiwidjaja, Dr. Carsten Paulmann und Prof. Dr. Otto Jarchow für die Lösung des Aufstellungsproblems und die an einer Röntgenröhre vorgenommenen Messungen.
- Jürgen Schulz, der freiwillig Abende und Wochenenden mit Kristallographie und Fourier-Transformationen verbrachte, für so viel mehr als nur seine Hilfe bei der Simulation diffuser Streuung.
- Allen meinen Kollegen, die immer für Stimmung sorgten, für alle Diskussionen (laute wie leise) und Hilfsbereitschaft (fachlich wie persönlich).