

Simultane winkel- *und* wellenlängenabhängige Rietveld-Methodik für die Neutronenbeugung

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Philipp Jacobs
aus Kiel

Berichter: Univ.-Prof. Dr. Richard Dronskowski
Apl. Prof. Dr. Ullrich Englert

Tag der mündlichen Prüfung: 30.06.2017

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.

"The atoms may be compared to the letters of the alphabet, which can be put together into innumerable ways to form words. So the atoms are combined in equal variety to form what are called molecules."

William Henry Bragg

"If the neutron did not exist, it would need to be invented."

Bertram Brockhouse (1994 Nobel Laureate in Physics)

Meiner Familie und meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juli 2011 bis zum März 2017 am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen University am Lehrstuhl für Festkörper- und Quantenchemie unter Leitung von Prof. Dr. Richard Dronskowski durchgeführt.

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits publiziert:

Jacobs, P., Houben, A., Senyshyn, A., Müller, P., Dronskowski, R. (2013).

The magnetic structure of $\text{Co}(\text{NCNH})_2$
as determined by (spin-polarized) neutron diffraction

J. Solid State Chem., 202, 143–153.

DOI: 10.1016/j.jssc.2013.03.039

Jacobs, P., Houben, A., Tchougréeff, A. L., Dronskowski, R. (2013).

High-resolution neutron diffraction study of CuNCN :
New evidence of structure anomalies at low temperature

J. Chem. Phys., 139, 224707.

DOI: 10.1063/1.4840555

Jacobs, P., Houben, A., Schweika, W., Tchougréeff, A. L., Dronskowski, R. (2015).

A Rietveld refinement method for angular- and wavelength-dispersive
neutron time-of-flight powder-diffraction data

J. Appl. Crystallogr., 48, 1627–1636

DOI: 10.1107/S1600576715016520

Jacobs, P., Houben, A., Schweika, W., Tchougréeff, A. L., Dronskowski, R. (2017).

Instrumental resolution as a function of scattering angle
and wavelength as exemplified for the POWGEN instrument

J. Appl. Crystallogr., 50, 866–875

DOI: 10.1107/S1600576717005398

Während der Promotionszeit wurden außerdem folgende Beiträge publiziert:

Hoepfner, V., Jacobs, P., Sawinski, P. K., Houben, A., Reim, J., Dronskowski, R. (2013).

RbCN_3H_4 and CsCN_3H_4 : A Neutron Powder
and Single-Crystal X-ray Diffraction Study

Z. Anorg. Allg. Chem., 639, 1232–1236

DOI: 10.1002/zaac.201300164

Sterri, K. B., Deringer, V. L., Houben, A., Jacobs, P.,
Kumar, C. M. N., Dronskowski, R. (2016)

Neutron powder diffraction and theory-aided structure refinement
of rubidium and cesium ureate

Z. Naturforsch. B, 71, 431–438

DOI: 10.1515/znb-2015-0228

Görne, A. L., George, J., van Leusen, J., Dück, G., Jacobs, P.,
Kumar, C. M. N., Dronskowski, R. (2016)

Ammonothermal synthesis, crystal structure and properties of
the ytterbium(II) and ytterbium(III) amides and
the first two rare-earth-metal guanidates, $\text{YbC}(\text{NH})_3$ and $\text{Yb}(\text{CN}_3\text{H}_4)_3$

Inorg. Chem., 55, 6161–6168

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00736

Sterri, K.B., Besson, C., Houben, A., Jacobs, P., Hoelzel, M., Dronskowski, R. (2016)

$\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$, a ferromagnetic carbodiimide with an unusual
two-step magnetic transition

New. J. Chem., 40, 10512–10519

DOI: 10.1039/C6NJ02498J

Schweika, W., Violini, N., Lieutenant, K., Zendler, C., Nekrassov,
D., Houben, A., Jacobs, P., Henry, P. F. (2016)

DREAM — a versatile powder diffractometer at the ESS

Journal of Physics: Conference Series, 746, 012013

DOI: 10.1088/1742-6596/746/1/012013

Tchougréeff, A. L., Stoffel, R. P., Houben, A., Jacobs, P., Dronskowski, R.,
Pregelj, M., Zorko, A., Zaharko, O., Embs, J. (2017)

Atomic Motions in the Layered Copper Pseudochalcogenide CuNCN
indicative of a Quantum Spin-Liquid Phase?

J. Phys. Condensed Matter, 29, 235701

DOI: 10.1088/1361-648X/aa6e73

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Richard Dronskowski, der mir nach längerer Abstinenz aus dem Gebiet der Anorganischen Chemie und einiger Ausflüge in andere Bereiche der Wissenschaft die Möglichkeit geboten hat, an seinem Lehrstuhl promoviert zu werden. Die gestellte wissenschaftliche Aufgabe hat mich mit fortschreitender Promotion immer mehr in ihren Bann gezogen und mir die Möglichkeit geboten, mich tiefgreifend mit kristallografischen Fragestellungen sowie der rechnergestützten Auswertung von Pulverdiffraktionsdaten auseinanderzusetzen.

Bei Herrn Dr. Andreas Houben möchte ich mich für die immerwährende Unterstützung und die allzeit vorhandene Diskussionsbereitschaft bedanken. Er stand mir immer mit Rat und Tat zur Seite.

Bei Herrn Prof. A. Tchougréeff möchte ich mich für die Unterstützung in Fragen mathematischer Begrifflichkeiten und Herleitungen bedanken.

Bei Frau Dr. Veronika Hoepfner und Frau Dr. Hannah Sawinski möchte ich mich für die zur Verfügung gestellten Proben bedanken.

Bei Frau Ashfia Huq, PhD, Herrn Dr. Olivier Gourdon, Herrn Dr. Chogondahalli Kumar und Frau Melanie Kirkham möchte ich mich für die Unterstützung bei den am Instrument POWGEN durchgeführten Experimenten sowie die Bereitstellung vieler weiterer Datensätze bedanken.

Bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises möchte ich mich ganz herzlich bedanken, da sie immer zu Diskussionen bereit waren und für eine angenehme und wertschätzende Atmosphäre gesorgt haben. Insbesondere bei Herrn Dr. Andreas Houben, bei Herrn Arno Görne und Frau Tanja Scholz möchte ich mich für die entspannte und gute Stimmung auf diversen Messzeiten bedanken.

Herrn Dr. Sebastian Benz, Herrn Dr. Ralf Stoffel, Herrn Dr. Andreas Houben, meinen Eltern und meiner Frau Dr. Yasemin Jacobs danke ich für die Korrektur meiner Arbeit sowie die hilfreichen und kritischen Anmerkungen, die in wesentlichem Maße zur Verbesserung der Arbeit beigetragen haben.

Bei meinen Eltern möchte ich mich für die fortwährende Unterstützung, nicht nur während des Studiums bedanken. Ihr musstet viel ertragen und eine Menge Geduld mitbringen. Vielen Dank dafür!

Am meisten möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich zu jeder Zeit unterstützt und nur selten ein klein wenig Druck ausgeübt hat. Ihr habt immer dafür gesorgt, dass ich in die richtige Spur zurückkomme. Vielen Dank Hugo und Yasemin!

Danke!

Inhalt

1. Einleitung.....	1
2. Ziel und Motivation.....	6
3. Theoretische Grundlagen	9
3.1. Beugungsexperimente mit Neutronen	9
3.2. Wechselwirkung von Neutronen mit fester Materie.....	11
3.3. Entstehung von Pulverdiffraktogrammen	16
3.4. Die Rietveld-Methode.....	23
3.5. Flugzeitdiffraktion	29
3.5.1 Das Instrument POWTEX	30
3.5.2 Das Instrument POWGEN.....	34
4. Methodik der Datenerfassung und -verarbeitung	40
4.1. Simulation von Diffraktogrammen	42
4.2. Neutronenmessungen	44
4.2.1 Messungen an Diamant.....	44
4.2.2 Messungen an Natrium-Calcium-Aluminium-Fluorid	45
4.2.3 Messungen an Kupfercarbodiimid	45
4.2.4 Messungen an Rubidium-Guanidinat	46
4.3. Aufbereiten der Datensätze	47
4.3.1 Entfernung des Prompt-Pulses	47
4.3.2 Entfernung unzulässiger Ereignisse	48
4.3.3 Entfernung von schlecht aufgelösten Bereichen.....	48
4.3.4 Maskierung defekter Detektorelemente	48
4.3.5 Kalibrierung der Detektorelemente.....	48
4.3.6 Datenreduktion.....	49

4.3.7	Eindimensionale Datensätze für die Verwendung in Rietveld-Programmen.....	52
4.3.8	Normalisierung und Korrektur der Datensätze	54
5.	Auswertung und Diskussion.....	60
5.1.	Einführung eines neuen Koordinatensystems (d und $d_{\perp}$)	62
5.2.	Optimierung des Daten-Binning	69
5.3.	Untergrundbeschreibung	80
5.3.1	Untergrund einer am Instrument POWGEN gemessenen Diamantprobe....	81
5.3.2	Untergrund einer am Instrument POWGEN gemessenen RbCN_3H_4 -Probe	83
5.4.	Instrumentparametrisierung	86
5.4.1	Vorgehensweise bei der Parametrisierung.....	87
5.4.2	Parametrisierung der Profilfunktion des Instruments POWTEX.....	89
5.4.3	Parametrisierung der Profilfunktion des Instruments POWGEN	96
5.4.4	Vergleich der Profilfunktionen zwischen POWTEX und POWGEN	109
6.	Verfeinerung nach der Rietveld-Methode.....	114
6.1.	Verfeinerung simulierter Daten (POWTEX)	115
6.2.	Verfeinerung gemessener Daten (POWGEN).....	120
6.3.	Diskussion der erhaltenen Ergebnisse	126
7.	Zusammenfassung und Ausblick	132
8.	Literaturverzeichnis	135
	Anhang A – Abbildungsverzeichnis	140
	Anhang B – Tabellenverzeichnis	146
	Anhang C – Abkürzungsverzeichnis	149
	Anhang D – Für die Simulation der POWTEX-Daten und für die Verfeinerung von Datensätzen beider Instrumente verwendete Strukturdatei von Diamant.....	150

Anhang E – Für die Simulation der POWTEX-Daten und für die Verfeinerung von Datensätzen beider Instrumente verwendete Strukturdatei von Natrium-Aluminium-Calcium-Fluorid.....	151
Anhang F – Für die Simulation der POWTEX-Daten und für die Verfeinerung von Datensätzen beider Instrumente verwendete Strukturdatei von Kupfercarbodiimid ...	152
Anhang G – In MATLAB programmierte Routine zur Intensitätsberechnung am Beispiel der POWTEX-Profilfunktion.....	153
Anhang H – In MATLAB programmierte Routine zur Initialisierung einer Rietveld-Verfeinerung.....	154

1. Einleitung

Strukturuntersuchungen an Festkörpern sind integraler Bestandteil des Studiums im Fachbereich Chemie. Ziel ist es, die Struktur einer Substanz (oder Substanzklasse) zu ermitteln und diese in geeigneter Weise mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften des untersuchten Festkörpers in Einklang zu bringen. Aufgrund des periodischen Aufbaus (poly)kristalliner Festkörper und der vorhandenen interatomaren Abstände im Ångström-Bereich hat sich die Röntgenbeugung als ideales Werkzeug für derartige Analysen durchgesetzt. Nach Entdeckung der Röntgenstrahlung durch Wilhelm Conrad Röntgen im Jahr 1895 (Röntgen, 1898) und der Postulierung der Beugung von Röntgenstrahlen an fester Materie durch Max von Laue konnten Walter Friedrich und Paul Knipping diese experimentell im Jahr 1912 bestätigen. Die Ergebnisse ihrer Arbeit wurden zusammen 1913 in den Annalen der Physik veröffentlicht (Friedrich, et al., 1913). Parallel dazu haben W. H. Bragg und W. L. Bragg ihre Arbeiten über die Diffraktion von Röntgenstrahlung an Kristallen veröffentlicht (Bragg, et al., 1913). Beide Ansätze sind komplementär zueinander und bilden noch heute die physikalische Grundlage zur Beschreibung von Beugungsphänomenen an (pulverförmigen) Kristallen. Frühe Arbeiten auf diesem Gebiet basieren auf der Beugung von Röntgenstrahlung an Einkristallen und den damit verbundenen typischen Mustern auf den damals verwendeten Filmaufnahmen. Die ersten Beugungsbilder waren noch recht unscharf sowie kontrastarm, und es konnten nur hochsymmetrische Kristalle zur Auswertung herangezogen werden. So veröffentlichten Bragg und Bragg bereits im Jahre 1913 ihre erste Abhandlung zur Beugung von Röntgenstrahlung an Diamant (Bragg, et al., 1913).

Erst später wurden durch Peter Debye und Paul Scherrer Beugungsexperimente an kristallinen Pulvern durchgeführt (Debye, et al., 1916), die sie als Interferenz an regellos orientierten Teilchen beschrieben. Das Debye-Scherrer-Verfahren ist noch heute eine häufig genutzte Methode zur Vermessung pulverförmiger Proben. Eine alternative Anordnung wurde 1924 von Johannes C. M. Brentano (Brentano, 1924) vorgestellt. Bei dieser Anordnung waren allerdings keine Filmaufnahmen möglich, so dass sie sich erst mit Aufkommen der ersten Detektoren für Röntgenstrahlung durchsetzen konnte. Genutzt werden Flachpräparate, die bei hoher Auflösung zugleich mit hoher Intensität vermessen werden können. Deshalb ist die Bragg-Brentano-Geometrie heutzutage die am häufigsten genutzte Anordnung in der Röntgenpulverdiffraktometrie. André Guinier stellte dann im

Jahre 1939 eine Anordnung vor, die der von Debye und Scherrer ähnelte (Guinier, 1939). Die von unterschiedlichen Stellen eines Flachpräparats unter gleichem Glanzwinkel reflektierten Röntgenstrahlen werden dabei jeweils in einem Punkt fokussiert. Der Eintrittsspalt des Strahlenbündels, die reflektierende Probe sowie die Konvergenzlinie der Strahlen befinden sich beim Guinier-Verfahren auf ein und demselben Kreisbogen (Fokalkreis). Vorteil dieser Methode war die höhere Auflösung sowie der doppelte Linienabstand auf dem Film. Hierdurch ließen sich die gemachten Aufnahmen deutlich einfacher und genauer auswerten.

Neben der Untersuchung von (pulverförmigen) Kristallen mittels Röntgenbeugung erhielt ab 1946 auch die Diffraktion mittels Neutronenstrahlung Einzug in die Wissenschaft. Obwohl das Neutron bereits im Jahr 1932 durch James Chadwick (Chadwick, 1932) nachgewiesen wurde, dauerte es noch fast 15 Jahre, bis die ersten Neutronenbeugungsbilder von polykristallinem Natriumchlorid sowie von leichtem und schwerem Wasser im Frühjahr 1946 durch E. Wollan und R. B. Sawyer am X-10 Graphite Reactor („Clinton Pile“) in Oak Ridge, Tennessee aufgenommen wurden (Sawyer, et al., 1946). Die Gründe hierfür lagen vor allem in der Verfügbarkeit neutronenproduzierender Quellen mit ausreichender Intensität. Im Rahmen des Manhattan-Projektes wurden in den USA während des Zweiten Weltkrieges Kernreaktoren gebaut, die eine ausreichende Versorgung der USA mit waffenfähigem Spaltmaterial für den Bau von Kernwaffen sicherstellen sollten. Erst nach Beendigung des Zweiten Weltkrieges wurden diese Reaktoren für die zivile wissenschaftliche Forschung freigegeben. Das erste Zweiachs-Spektrometer konnte jedoch schon vor 1945 von Wollan am X-10-Reaktor in Betrieb genommen werden und lieferte so bereits frühzeitig wichtige Vorkenntnisse für die späteren Arbeiten zur Neutronendiffraktion. Eine Sichtung der frühen Literatur ergibt, dass durch die parallel durchgeführten Arbeiten von Borst (Borst, et al., 1946), Wollan (Sawyer, et al., 1946) und Zinn (Zinn, 1946) die grundlegenden Theorien über die Bragg-Streuung mit Neutronen ausgearbeitet wurden.

Aufgrund der unterschiedlichen physikalischen Grundlagen des Streuprozesses unterscheidet sich die Neutronenbeugung in wichtigen Punkten von der Röntgenbeugung sowie der Elektronenbeugung. Hierzu gehören:

- 1.) Im Gegensatz zur Röntgenbeugung, wo die Streuung an der Elektronenhülle des Atoms stattfindet, werden Neutronen am Atomkern gestreut. Da die Ausdehnung des Atomkerns sehr klein im Vergleich zur Wellenlänge der gestreuten

Neutronen ist, ist die Streuung vorwiegend isotrop. Daraus ergibt sich, dass die Streulänge – das Analogon zum Formfaktor bei der Röntgenbeugung – im Gegensatz zu diesem unabhängig von $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ ist und daher für die meisten Atome als konstant angesehen werden kann. Dies ist besonders wichtig bei der Aufklärung von Phänomenen, die Datensätze über einen weiten Bereich von Netzebenenabständen benötigen. Lediglich im Bereich der Kernresonanz kommt es zu einer deutlichen Abhängigkeit der Streulänge von der Wellenlänge. Eine Konsequenz dieser Kernresonanz ist, dass unterschiedliche Elemente und auch unterschiedliche Isotope des gleichen Elementes unterschiedliche Streulängen besitzen. Der Wert der Streulänge variiert dabei unregelmäßig über das gesamte Periodensystem.

- 2.) Die Streuung ist meist schwach, und die Absorption ist für die meisten Elemente eher gering. Ausnahmen bilden zum Beispiel die Elemente Gd, Cd und B, die auch zur Abschirmung genutzt werden. In typischen Neutronendiffraktionsexperimenten werden daher lediglich zehn Prozent der eingestrahnten Neutronen innerhalb der Probe gestreut. Dies ermöglicht die Verwendung komplexerer Probenumgebungen sowie die Untersuchung größerer Proben.
- 3.) Das Neutron besitzt ein magnetisches Moment. Dieses kann mit den ungepaarten Elektronen eines magnetischen Elementes wechselwirken und erlaubt es daher, auch komplexe magnetische Strukturen zu bestimmen. Da die Wechselwirkung mit den äußeren Elektronen des jeweiligen Elementes stattfindet, ist die Streuung analog der Röntgenbeugung anisotrop und fällt sogar noch etwas stärker als der Formfaktor in der Röntgenbeugung ab.

Durch den letzten Punkt hebt sich die Neutronenbeugung deutlich von der Beugung mittels Röntgenstrahlung ab. Die erste Veröffentlichung zur Aufklärung magnetischer Strukturen mittels Neutronenbeugung erfolgte durch Shull im Jahr 1951 (Shull, et al., 1951). Spätere wichtige Arbeiten umfassen die Aufklärung der Anordnung von Atomen und magnetischen Momenten in verschiedenen Ferriten, wie z.B. MgFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 oder auch NiFe_2O_4 [(Corliss, et al., 1953), (Hastings, et al., 1953)] sowie die Aufklärung der Kristallstruktur des Supraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Capponi, et al., 1987).

Neben Kernreaktoren als Quelle für hochintensive Neutronenstrahlen wurden ab Beginn der 1970er Jahre auch sog. Spallationsquellen in Betrieb genommen, an denen gepulste Neutronenstrahlung durch Beschuss eines Schwermetall-Targets (meist Tantal,

Wolfram, Uran, Zirkonium oder Quecksilber) mit hochenergetischen Protonen zur Verfügung gestellt wird. Die so generierten Neutronen werden – wie bei einem Reaktor auch – zunächst mittels eines Moderators auf die gewünschten Geschwindigkeiten (und damit Wellenlängen) gebracht und anschließend mit Hilfe von Neutronenleitern zu den jeweiligen Instrumenten geleitet. An diesen steht dann gepulste Neutronenstrahlung zur Verfügung, welche sich aus Neutronen unterschiedlicher Wellenlängen zusammensetzt. Durch die sich daraus ergebenden unterschiedlichen Flugzeiten der einzelnen Neutronen werden sogenannte „Time-of-Flight“-Messungen (TOF) ermöglicht, bei denen die Flugzeit aller Neutronen von der Quelle (oder einem Pulschopper) bis zum Detektionsort des Neutrons gemessen wird und damit eindeutig einer entsprechenden Wellenlänge zugeordnet werden kann.

Heutzutage gibt es eine Vielzahl an Neutronenquellen, die Forschern aus Wissenschaft und Industrie die Möglichkeit bieten, Experimente mit Neutronenstrahlen durchzuführen. In der nachfolgenden Auflistung sind einige der wichtigsten Quellen nach Ländern sortiert aufgeführt:

- **Deutschland:** Die Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II, Garching) sowie das Helmholtz-Zentrum Berlin (HBZ).
- **Frankreich:** Das Institut Laue-Langevin (ILL, Grenoble) und das Laboratoire Léon Brillouin (LLB, Grenoble).
- **Großbritannien:** Die gepulste Neutronenquelle ISIS (nahe Oxford).
- **Russland:** Das Frank Laboratory of Neutron Physics (Dubna) und das Petersburg Nuclear Physics Institute (St. Petersburg).
- **Schweiz:** Das Paul Scherrer Institut (PSI, Villigen).
- **USA:** Die Spallation Neutron Source (SNS, Oak Ridge) und der High Flux Isotope Reactor (HFIR, Oak Ridge) sowie das NIST Center for Neutron Research (Gaithersburg) und das Los Alamos Neutron Science Center (LANSCE, Los Alamos).
- **Australien:** Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO, nahe Sydney).
- **China:** Der China Advanced Research Reactor (CARR, Beijing).
- **Japan:** Der Japan Proton Accelerator Research Complex (J-Parc, nahe Tōkai).

An der großen Zahl an weltweit betriebenen Neutronenquellen erkennt man die Bedeutung von Neutronenbeugungsexperimenten für die wissenschaftliche Forschung. So ist es nicht verwunderlich, dass an jeder dieser Neutronenquellen eine Vielzahl an

Instrumenten betrieben wird, die sich mit unterschiedlichen wissenschaftlichen Fragestellungen beschäftigen. Hierzu zählen unter anderem die Untersuchung nanoskopischer Systeme, die Analyse von Schichtstrukturen, tomographische Untersuchungen sowie die Analyse von Phononen in Festkörpern.

Das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit liegt auf der strukturellen Untersuchung pulverförmiger Proben mittels Neutronenbeugung. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden daher zunächst die grundlegenden Theorien zur Neutronenstreuung sowie zur Rietveld-Methodik dargelegt, bevor in den Kapiteln 4 bis 6 die Ausarbeitung einer neuen, zweidimensionalen Auswertemethodik behandelt wird.

2. Ziel und Motivation

Mit dem Instrument POWTEX (Conrad, et al., 2008) wird an der Forschungsneutronenquelle Heinz Meier-Leibnitz (Garching) ein neues Hochintensitäts-Flugzeitdiffraktometer in Betrieb genommen, dessen Konzeption und Auslegung besonders auf die Nutzergemeinschaft der Festkörperchemie, der Materialwissenschaften und der Geowissenschaften ausgerichtet ist. Durch konsequente Weiterentwicklung und innovative Konzepte [(Houben, et al., 2012), (Modzel, et al., 2014)] entsteht so ein Instrument, das schnelle Messungen an kleinen Probenvolumina ermöglicht und somit ideal für *in situ*-Experimente geeignet ist. Ermöglicht wird dies durch optimal aufeinander abgestimmte Komponenten sowie eine kosteneffiziente und gleichzeitig einfach zu realisierende Detektorgeometrie mit hoher Raumabdeckung (≈ 9 Steradian). Die Grundzüge des Instruments sind in Abbildung 1 dargestellt.

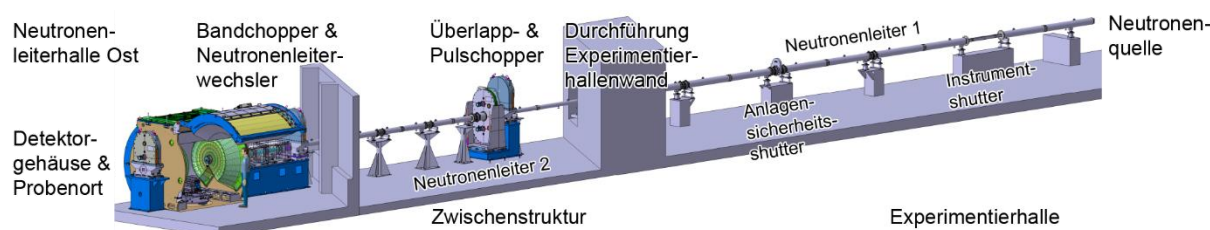


Abbildung 1: Schematischer Aufbau des Instrumentes POWTEX. Mit freundlicher Genehmigung von Andreas Houben. Bild erstellt durch Anja Schwaab, Forschungszentrum Jülich.

Gegenüber heutigen Flugzeitdiffraktometern hebt sich POWTEX insbesondere durch sein neuartiges und innovatives Detektorkonzept ab. Die zylindrische Bauart ermöglicht eine bestmögliche Anpassung an den Verlauf der Debye-Scherrer-Kegel, sodass unter allen Streuwinkeln der gleiche Anteil der Beugungskegel vermessen wird. Der minimale Abstand des Detektors zur Probe beträgt 80 cm und weitet sich in den Ecken des Zylinders (Übergang Zylindermantel zur Stirnfläche) auf 113 cm auf.

Durch die kompakte Bauweise des Detektors ergeben sich hinsichtlich der Datenauswertung weitreichende Konsequenzen. Üblicherweise werden die an TOF-Diffraktometern anfallenden mehrdimensionalen Daten durch ein sogenanntes „diffraction focussing“ (Histogrammierung) so umgerechnet, dass man die Intensität als Funktion der Flugzeit erhält. Um diesen Schritt zu ermöglichen, werden Diffraktometer so ausgelegt, dass die Auflösung jedes Reflexes möglichst unabhängig von der Wellenlänge und vom Streuwinkel wird und dadurch für einen bestimmten Netzebenenabstand d

idealerweise konstant ist. Dies führt dazu, dass sich die Auflösung nur noch in Abhängigkeit vom d -Wert ändert. Um dies zu erreichen, müssen die einzelnen Komponenten auf bestimmte Art und Weise aufeinander abgestimmt werden. Zum einen muss die Divergenz des Neutronenstrahls eingeschränkt und möglichst wellenlängenunabhängig werden. Zum anderen muss eine aufwendige Detektorauslegung vorgenommen werden, bei der der Abstand der einzelnen Detektorelemente von der Rückwärtsstreuung zur Vorwärtsstreuung kontinuierlich zunimmt und dem Verlauf einer logarithmischen Spirale folgt. Beide Maßnahmen verringern jedoch deutlich die Anzahl an detektierten Neutronen. Die hohen Anforderungen an die Strahldivergenz führen zu einem deutlich reduzierten Neutronenfluss am Ort der Probe. Durch die zum Teil sehr großen Abstände von mehreren Metern und die hohen Kosten bei der Detektorbeschaffung wird nur ein kleiner Teil des den Detektor umgebenden Raumwinkels abgedeckt, und ein Großteil der gestreuten Neutronen geht verloren. So muss für jedes Instrument entsprechend der wissenschaftlichen Fragestellung ein Kompromiss zwischen maximal erreichbarer Auflösung und am Probenort zur Verfügung stehenden Neutronenfluss eingegangen werden.

Dementsprechend wird für das Instrument POWTEX eine alternative Vorgehensweise verfolgt. Die Auslegung des Neutronenleiters in Form einer Ellipse führt zu einer erhöhten Divergenz bei besseren Transporteigenschaften und erhöht so den am Probenort zur Verfügung stehenden Neutronenfluss. Zusätzlich wird durch die einfache und kostengünstige Auslegung des Detektors eine sehr große Raumwinkelabdeckung realisiert, wodurch wesentlich mehr der gestreuten Neutronen zur Auswertung herangezogen werden können. Die hohe Raumwinkelabdeckung erlaubt zusätzlich die Messung von Textureffekten an geologischen Proben bei deutlich reduzierten Probendrehungen. Erkauft wird dieser Vorteil jedoch mit der Notwendigkeit einer angepassten und aufwendigeren Auswertung der erhaltenen Daten. Die Gründe hierfür liegen vor allem in der sich stetig ändernden Auflösung und der sich damit kontinuierlich ändernden Form und Breite der Reflexe im zweidimensionalen Beugungsmuster. Eine Reduzierung der Daten, wie sie an bisherigen Instrumenten vorgenommen wird, führt zu deutlichen Einbußen bei der maximal erreichbaren Auflösung und erschwert in erheblichem Maße die exakte Beschreibung der Profilform, da Intensitätsbeiträge aus unterschiedlichen Auflösungsbereichen aufaddiert und vermischt werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Ausarbeitung grundlegender Konzepte für eine mehrdimensionale Auswertung und Verfeinerung winkel- und wellenlängen-dispersiver Neutronenbeugungsdaten von pulverförmigen Proben, um die oben beschriebenen Informationsverluste zu vermeiden.

3. Theoretische Grundlagen

Obwohl es bereits viele gut geschriebene und sehr verständliche Lehrbücher über Neutronenbeugung gibt, soll an dieser Stelle kurz auf die zu Grunde liegenden physikalischen Eigenschaften des Neutrons, die Wechselwirkungsprinzipien mit kondensierter Materie und der Beugung an (poly-)kristallinen Festkörpern eingegangen werden.

3.1. Beugungsexperimente mit Neutronen

Neutronen zeigen sowohl Teilchen- als auch Welleneigenschaften, die vorteilhaft zum Studium des Aufbaus fester Materie genutzt werden können. Eine der Haupteigenschaften des Neutrons ist die Wellenlänge, die direkt mit der Geschwindigkeit des Neutrons und daher mit seiner kinetischen Energie verknüpft ist. Der Zusammenhang ist über die De-Broglie-Gleichung gegeben

$$\lambda = \frac{h_P}{m_N \cdot v}, \quad (3.1)$$

wobei h_P das Plancksche Wirkungsquantum, m_N die Masse des Neutrons und v die Geschwindigkeit des Neutrons sind. Für ein Neutron mit einer Wellenlänge von $1 \text{ \AA}$ ergibt sich so eine Geschwindigkeit von $v = 3956 \text{ m s}^{-1}$. Weitere Eigenschaften des Neutrons können Tabelle 1 entnommen werden. Die zur Durchführung von Streuexperimenten benötigten Neutronen werden typischerweise in einem Forschungsreaktor oder an einer sogenannten Spallationsquelle erzeugt (siehe Kapitel 3.5). Die Neutronen haben dabei zunächst Energien im Bereich von einigen Megaelektronenvolt und müssen für die weitere experimentelle Nutzung in sogenannten Moderatoren auf die gewünschten Energien abgebremst werden. Der an einem typischen Reaktor entstehende Neutronenfluss ϕ hat eine Energieverteilung, die einer Maxwell-Verteilung entspricht

$$\phi(\lambda) \propto \frac{1}{T^2 \cdot \lambda^5} \cdot \exp\left(-\frac{h_P^2}{2 \cdot m_N \cdot k_B \cdot T \cdot \lambda^2}\right). \quad (3.2)$$

Hier ist $\phi(\lambda)$ der Neutronenfluss pro Einheitsfläche für Neutronen mit Wellenlängen zwischen λ und $\lambda+d\lambda$, T die Temperatur, h_P das Plancksche Wirkungsquantum, m_N die Masse des Neutrons und k_B die Boltzmann-Konstante. Für drei unterschiedliche

Moderatortemperaturen T (20 K, 300 K, 2000 K) ist die Wellenlängenverteilung des Neutronenflusses in Abbildung 2 gezeigt.

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften des Neutrons

Eigenschaft	Wert
Masse (m)	$1,68 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Ladung	0
Spin	$\frac{1}{2}$
Magnetisches Moment (μ_N)	$-1,913$ nukleare Magnetonen
Wellenlänge (λ)	$\frac{h_P}{m_N \cdot v}$
Betrag des Wellenvektors ($ \vec{k} $)	$\frac{2 \cdot \pi}{\lambda}$
Impuls ($\vec{p}$)	$\hbar_P \vec{k}$
Energie (E_{kin})	$\frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = \frac{h_P^2}{2 \cdot m \cdot \lambda^2}$

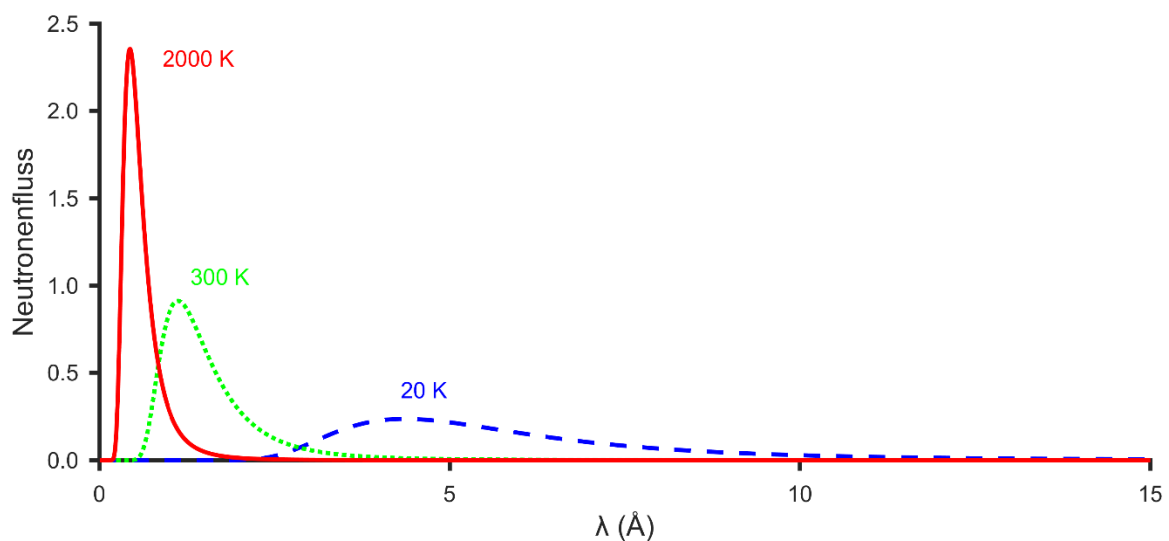


Abbildung 2: Energieverteilung des Neutronenflusses einer typischen Reaktorneutronenquelle bei unterschiedlichen Temperaturen des Moderators (20 K = blau, gestrichelt; 300 K = grün, gestrichelt; 2000 K = rot, durchgezogen).

Zusammen mit der Streuwinkelabdeckung des Detektors ergibt sich je nach Wellenlängenverteilung ein unterschiedlicher Bereich an untersuchbaren Netzebenenabständen. Bei einer Winkelabdeckung von $15^\circ < 2\theta < 150^\circ$, wie sie häufig an Flugzeitdiffraktometern anzutreffen ist, ergibt sich zum Beispiel für Neutronen bei 300 K (grüne Kurve aus

Abbildung 2) ein messbarer d -Wertbereich von $0,26 \text{ \AA} < d < 19,15 \text{ \AA}$, der für die Untersuchung der meisten anorganischen Materialien vollkommen ausreichend ist. Derartige Neutronen befinden sich aufgrund der Moderation im thermischen Gleichgewicht, werden wegen der Moderationstemperatur von 300 K als thermische Neutronen bezeichnet und besitzen Energien von 3 bis 300 meV. Da Neutronen ungeladene Teilchen sind, ist der Absorptionsquerschnitt für thermische Neutronen für die meisten Elemente sehr gering. Neutronen haben daher eine relativ hohe Eindringtiefe, wodurch die Verwendung komplexerer Probenumgebungen ermöglicht wird. Gleichzeitig erfordern Neutronenmessungen daher aber auch größere Probenvolumina.

Eine der wesentlichen Eigenschaften des Neutrons, die es von anderen für Beugungsexperimente verwendeten Strahlungsarten unterscheidet, ist das Vorhandensein eines magnetischen Momentes von $-1,913 \mu_N$. Dieses kann auf unterschiedliche Art und Weise mit der zu untersuchenden Probe interagieren, wobei die elastische Streuung am magnetischen Spin oder an den Bahnmomenten magnetischer Atome von besonderer Bedeutung ist. Sie führt zu starken Beugungseffekten bei magnetisch geordneten Systemen und erlaubt die eingehende Untersuchung und Analyse solcher Substanzen.

3.2. Wechselwirkung von Neutronen mit fester Materie

Während Röntgenstrahlen an der Elektronenhülle eines Atoms gestreut werden, findet die hauptsächliche Interaktion zwischen einem Neutron und einem Atom am Kern statt. Im Falle magnetischer Atome finden zusätzliche Streuprozesse durch Wechselwirkung des magnetischen Momentes des Neutrons mit den magnetischen Momenten der Atome statt. Die Streuung an den magnetischen Momenten ist also – ähnlich der Röntgenbeugung – eine Wechselwirkung mit der Elektronenhülle des Atoms. Die Abstände der Streuobjekte sind sowohl für die Röntgenbeugung als auch für die Wechselwirkung der Neutronen mit magnetischen Momenten in der Größenordnung der Wellenlänge. Dies führt – außer bei direkter Transmission durch die Probe – zu Interferenzeffekten zwischen einfallender und reflektierter Strahlung. Der aus der Röntgenbeugung bekannte Formfaktor ist eine direkte Konsequenz aus dieser Interferenz. Demgegenüber ist die Streuung von Neutronen an den Atomkernen isotrop, abgesehen von sehr geringen Einflüssen durch Foldy-Streuung (Foldy, 1945) und Schwinger-Streuung (Schwinger, 1948).

Wird ein Neutron mit Wellenvektor $\vec{k}$ bei Streuung an einer Probe von einem Detektor registriert, dessen Position über die Polarkoordinaten θ und φ gegeben ist und der einen Raumwinkel von $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ abdeckt, so ergibt sich der am Detektor gemessene Neutronenfluss Φ über

$$\Phi = N \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega \quad (3.3)$$

wobei N der an der Probe ankommende Neutronenfluss (in Neutronen pro Sekunde pro Flächeneinheit), σ der Streuquerschnitt und $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ der differentielle Streuquerschnitt ist (Kisi, et al., 2008). Dabei wird angenommen, dass der streuende Atomkern an Ort und Stelle fixiert ist und keine Energieübertragung zwischen Neutron und Atomkern stattfindet. In so einem Fall spricht man von rein elastischer Streuung. Beschreibt man die ankommenden Neutronen als ebene Welle mit der Wellenfunktion $\psi = e^{ikz}$, so ergibt sich für die gestreute kugelförmige Welle

$$\psi = -\left(\frac{b}{r}\right) e^{ikr}. \quad (3.4)$$

Die resultierende Kugelwelle ist dabei definiert über die Wellenzahl $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, den Abstand r vom Streuzentrum zum Detektor und einen neuen Parameter b . Dieser ist in der Neutronenbeugung eine sehr wichtige Größe und wird als Streulänge bezeichnet. Sie hat die Einheit einer Weglänge und ist für die Neutronenbeugung das Analogon zu dem aus der Röntgenbeugung bekannten Formfaktor. Der oben bereits erwähnte Streuquerschnitt ergibt sich nun aus dem Verhältnis von gestreutem Neutronenfluss zu einfallendem Neutronenfluss über

$$\sigma = 4\pi r^2 v \frac{\left| -\frac{b}{r} e^{ikr} \right|^2}{v |e^{ikz}|^2} = 4\pi b^2. \quad (3.5)$$

Die Streulänge b ist eine komplexe Größe, deren Imaginärteil die Absorption von Neutronen beschreibt. Die meisten Elemente zeigen nur eine sehr geringe Absorption für thermische Neutronen, weshalb b in den meisten Fällen als reale Konstante angesehen werden kann. Die Streulänge – und damit auch der Streuquerschnitt – zeigt nur im Bereich der Kernresonanz eine Abhängigkeit von der Wellenlänge und unterliegt hier deutlichen Schwankungen. Dies ist im Prinzip vergleichbar mit der Energieabhängigkeit der Röntgenbeugung in der Nähe einer Absorptionskante. Die auftretende Kernresonanz ist abhängig vom Energieniveau des Kerns im Verhältnis zur Wellenlänge der

Neutronen und führt daher zu unterschiedlichen und innerhalb des Periodensystems nicht kontinuierlich verlaufenden Werten für b und σ . Für ausgewählte Elemente sind die unterschiedlichen Streulängen qualitativ zusammen mit ihrem jeweiligen Formfaktor aus der Röntgenbeugung (bei $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0$) in Abbildung 3 dargestellt. So ist zum Beispiel die Streulänge von Deuterium ($b_D = 6,67$ fm) vom Betrag her ungefähr doppelt so groß wie die Streulänge von Wasserstoff ($b_H = -3,74$ fm), während der Formfaktor der Röntgenbeugung aufgrund der unveränderten Anzahl an Elektronen gleich ist ($f_{H,D} = 1$). Der zusätzliche Vorzeichenwechsel (entspricht einem Phasensprung von 180°) führt zu einer noch besseren Unterscheidung beider Isotope. Gleichzeitig hat z. B. Kupfer ($b_{Cu} = 7,72$ fm) nur eine betragsmäßig doppelt so hohe Streulänge wie Wasserstoff ($b_H = -3,74$ fm), während sich die Formfaktoren um das 27-fache unterscheiden ($f_H = 1$, $f_{Cu} = 27$). Auch bei benachbarten Elementen im Periodensystem, wie z. B. Kupfer und Zink, unterscheiden sich die Streulängen in deutlich höherem Maße ($\approx 36\%$) voneinander als die Formfaktoren ($\approx 4\%$). Daher können mittels Neutronenbeugung Isotope des gleichen Elementes, im Periodensystem benachbarte Elemente sowie leichte von schweren Elementen deutlich besser unterschieden werden. Während Wasserstoff für die Röntgenbeugung wegen des sehr kleinen Formfaktors quasi „unsichtbar“ ist, trägt er mit einer Streulänge, die vergleichbar mit der anderer Elemente ist, erheblich zur Streuung von Neutronen bei.

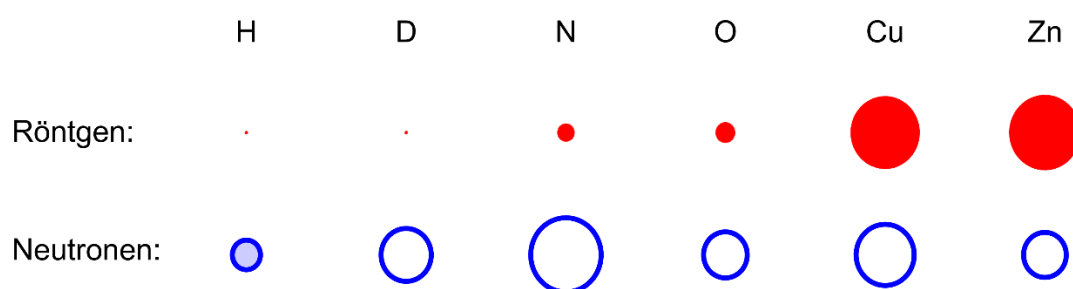


Abbildung 3: Formfaktoren (rot, gefüllt) und Streulängen (blau, offen; negative Werte sind gefüllt) für ausgewählte Elemente. Die Größe der Kreise ist nur innerhalb jeder Zeile mit den jeweiligen Werten korreliert. (Bild nachempfunden von: https://www.ncnr.nist.gov/AnnualReport/FY2003_html/RH2)

Erweitert man das Prinzip nun auf ein größeres Ensemble von Atomen, so wird es unweigerlich Schwankungen um einen gemeinsamen Mittelwert im Streuvermögen geben. Die Ursachen hierfür können auf unterschiedlichsten Einflüssen beruhen, beispielsweise Verunreinigungen, Legierungen, oder auch Isotopengemische.

Analysiert man die Streuung eines solchen Systems mit zufälliger Verteilung der Streuzentren (Squires, 1978), so gelangt man zu folgender Gleichung für den differentiellen Streuquerschnitt:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = |\bar{b}|^2 \cdot \left| \sum_n e^{(i\vec{k} \cdot \vec{r}_n)} \right|^2 + N \cdot \overline{|b - \bar{b}|^2}. \quad (3.6)$$

Dabei ist $\bar{b}$ der Mittelwert der Streulängen über alle Atome des Systems, $\vec{k}$ ist der Streuvektor, $\vec{r}_n$ ist der Positionsvektor des n -ten Atoms und N ist die Gesamtzahl aller im System vorhandenen Atome. Definiert man gleichzeitig

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{kohärent}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{inkohärent}}, \quad (3.7)$$

so erhält man

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{kohärent}} = |\bar{b}|^2 \cdot \left| \sum_n e^{(i\vec{k} \cdot \vec{r}_n)} \right|^2 \quad (3.8)$$

und

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{inkohärent}} = N \cdot \overline{|b - \bar{b}|^2}. \quad (3.9)$$

Aus obigen Gleichungen ist direkt ersichtlich, dass es nur bei kohärenter Streuung zu Interferenzeffekten kommen kann, die dann proportional zu $|\bar{b}|^2$ sind. Abweichungen von der mittleren Streuung führen ihrerseits zu inkohärenter Streuung, die proportional zur Varianz der Verteilung $\overline{|b - \bar{b}|^2}$ ist.

Die bisher dargestellten Betrachtungen beziehen sich hauptsächlich auf die Wechselwirkung zwischen Neutron und Atomkern. Wie jedoch bereits erwähnt, kann eine zusätzliche Wechselwirkung mit dem magnetischen Moment oder den Bahnimpulsen des Atoms stattfinden. Da es sich bei dem magnetischen Moment um eine vektorielle Größe handelt, muss es sich auch bei der magnetischen Streuung um einen vektoriellen Prozess handeln. Die Verwendung der Streulänge als skalare Größe ist daher in diesem Fall nicht mehr ausreichend. Da die Streuung an den ungepaarten Elektronen der Atome stattfindet, sind auch hier die Abstände der Streuobjekte in der Größenordnung der Wellenlänge thermischer Neutronen. Daher kommt es – analog zur Röntgenbeugung an der Elektronenhülle – zu Interferenzeffekten, die zur Einführung eines magnetischen Form-

faktors führen. Da die Wechselwirkung hauptsächlich an den äußeren Elektronen stattfindet, fällt dieser mit $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ sogar noch etwas stärker ab als der Formfaktor der Röntgenbeugung. Man definiert nun einen magnetischen Wechselwirkungsvektor $\vec{q}$ über

$$\vec{q} = \vec{k} \cdot (\vec{\mu} \times \vec{k}) = \vec{\mu} - (\vec{k} \cdot \vec{\mu}) \cdot \vec{k}, \quad \text{mit } |q| = \sin \alpha \quad (3.10)$$

wobei $\vec{k}$ der Wellenvektor, $\vec{\mu}$ der Vektor des magnetischen Spins und α der Winkel zwischen $\vec{k}$ und $\vec{\mu}$ sind. Werden nur parallel oder antiparallel angeordnete magnetische Momente berücksichtigt, ergibt sich der differentielle Streuquerschnitt pro Atom für eine geordnete magnetische Struktur damit zu

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{magnetisch}} = \vec{q} S^2 \left(\frac{e^2 \gamma}{m_e c^2} \right)^2 f^2. \quad (3.11)$$

Hier ist S die Spinquantenzahl, e die Ladung des Elektrons, m_e seine Masse, c die Lichtgeschwindigkeit, γ das magnetische Moment des Neutrons und f der magnetische Formfaktor. Sind die magnetischen Momente eines Systems aus vielen Atomen durch kooperative Effekte gekoppelt, so kommt es zu kohärenter Streuung, welche starke Beugungseffekte hervorruft. Diese können zur Aufklärung magnetischer Strukturen genutzt werden und stellen einen der großen Vorteile der Neutronenbeugung gegenüber der Röntgenbeugung dar. Ähnlich zur Vorgehensweise bei der Kernstreuung wird auch für die magnetische Streuung eine magnetische Streulänge definiert (Bacon, 1962)

$$p = \left(\frac{e^2 \gamma}{2m_e c^2} \right) 2S \cdot f. \quad (3.12)$$

Sollen auch Bahnimpulse berücksichtigt werden, muss $2S$ durch gJ ersetzt werden, wobei g der sogenannte Landé-Faktor (Landé, 1923) ist

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (3.13)$$

Da es sich bei der magnetischen Streuung um einen vektoriellen Prozess handelt, ist die magnetische Streuung stark von der Polarisation der einfallenden Neutronen abhängig. Der gesamte Streuquerschnitt kann daher aus fünf Termen zusammengesetzt werden

$$\sigma_{\text{ges}} = \sigma_{\text{koh}} + \sigma_{\text{inkoh}} + \sigma_{\text{KM}} + \sigma_{\text{mag}} + \sigma_{\text{pol}}. \quad (3.14)$$

Hier sind σ_{koh} und σ_{inkoh} die bereits aus den Gleichungen (3.8) und (3.9) bekannten kohärenten und inkohärenten Streuquerschnitte. σ_{KM} ist ein Kern-Magnetismus-Interferenzterm, σ_{mag} ist der magnetische Streuquerschnitt aus Gleichung (3.11) und σ_{pol} ist ein polarisationsabhängiger Term. Vernachlässigt man inkohärente Streuung ($\sigma_{\text{inkoh}} = 0$) und betrachtet nur einfache magnetische Strukturen mit kollinearer Anordnung der magnetischen Momente ($\sigma_{\text{pol}} = 0$), so ergibt sich der differentielle Streuquerschnitt zu

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 + 2bp\vec{P} \cdot \vec{q} + p^2q^2. \quad (3.15)$$

Der Einheitsvektor $\vec{P}$ definiert hier die Polarisationsrichtung der einfallenden Neutronen.

Ist der einfallende Neutronenstrahl nicht polarisiert, so entfällt der Kern-Magnetismus-Wechselwirkungsterm heraus ($\vec{P}$ kann alle möglichen Orientierungen annehmen) und man erhält

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 + p^2q^2. \quad (3.16)$$

3.3. Entstehung von Pulverdiffraktogrammen

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Eigenschaften des Neutrons sowie Grundlagen der Wechselwirkung von Neutronen mit einem Ensemble von Atomen vorgestellt. In diesem Kapitel soll nun dargelegt werden, wie diese Wechselwirkungen – zusammen mit dem geordneten Aufbau (poly)kristalliner Festkörper – zu einem Neutronenpulverdiffraktogramm führen.

Ein kristalliner Festkörper besteht aus einer regelmäßigen Anordnung von Atomen, die sich entlang der drei Raumrichtungen eines spezifischen Achsensystems periodisch wiederholt. Das so gebildete Kristallgitter kann anhand eines Parallelepipedes beschrieben werden, welches – dreidimensional beliebig oft wiederholt – lückenlos den Raum füllt und als Elementarzelle bezeichnet wird. Die Einheitsvektoren dieser Elementarzelle werden mit $\vec{a}$, $\vec{b}$ und $\vec{c}$ angegeben und bilden durch Linearkombination das gesamte Kristallgitter

$$\vec{r} = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}, \quad (3.17)$$

wobei u , v und w ganzzahlig sind. Die Beträge a , b und c dieser Vektoren sowie die zwischen den Vektoren liegenden Winkel α , β und γ sind die sogenannten Gitterparameter. Zusammen mit der Position aller Atome in der Elementarzelle ist die Kristallstruktur damit vollständig definiert.

Da sich die Position der Atome in einem solchen Kristall periodisch wiederholt, kann man sich den Kristall auch aus einer Schar von parallel zueinander verlaufenden Ebenen aufgebaut vorstellen, in denen die Atome liegen. Diese Ebenen werden Netzebenen genannt und je nach Lage und Orientierung im Translationsgitter über die sogenannten Millerschen Indizes (Miller, 1839) h , k und l gekennzeichnet. Je höher diese sind, desto kleiner wird der Netzebenenabstand d . Dieser Sachverhalt ist für drei ausgewählte Kombinationen von (hkl) in Abbildung 4 wiedergegeben.

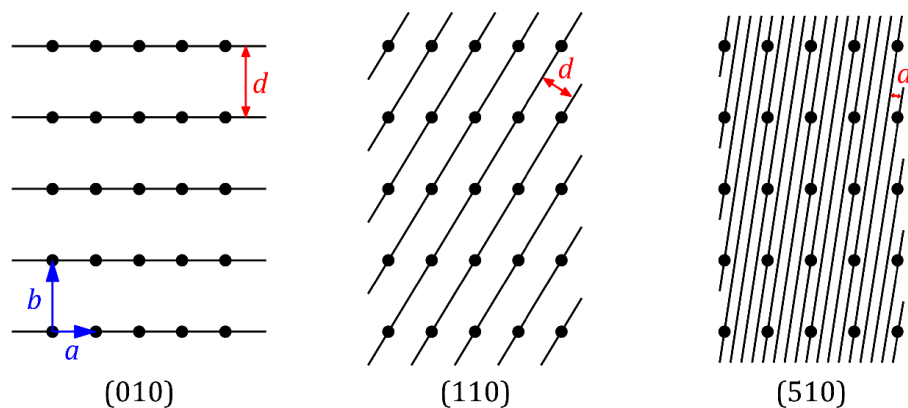


Abbildung 4: Beispielhafte Darstellung von drei Netzebenenscharen mit unterschiedlicher Kombination Millerscher Indizes. Sicht entlang der c -Achse.

Da durch die Millerschen Indizes eine parallele Schar von Netzebenen beschrieben wird, kann man die Phasenverschiebung einzelner Neutronen bei der Beugung an zwei aufeinanderfolgenden Schichten einer solchen Schar untersuchen. Die prinzipielle Anordnung eines solchen Beugungsvorgangs ist in Abbildung 5 dargestellt.

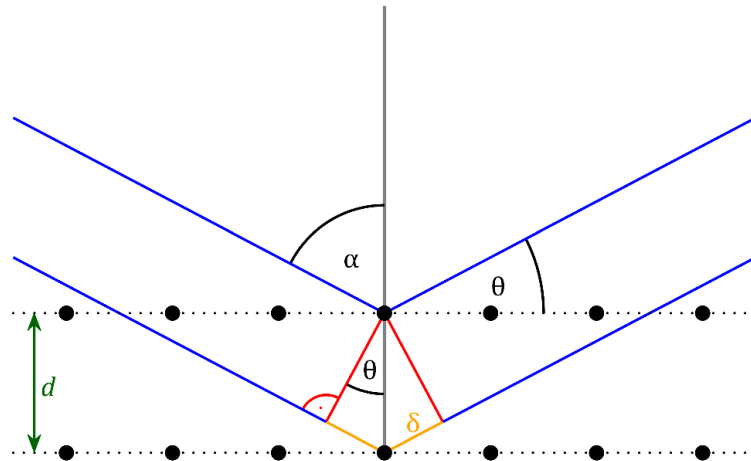


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Beugungsvorgangs an zwei parallel zueinander verlaufenden Schichten von Atomen.

Die unter dem Winkel θ einfallende kohärente Strahlung wird an den Atomen (schwarze Punkte) zweier parallel zueinander liegenden – um den Netzebenenabstand d versetzten Ebenen – gebeugt. Zu konstruktiver Interferenz kommt es nur dann, wenn die Wegstrecke $2 \cdot \delta$, die von dem an der unteren Schicht gebeugten Strahl zusätzlich zurückgelegt werden muss, ein ganzzahliges Vielfaches (n) der Wellenlänge ist. Die zusätzlich zurückgelegte Wegstrecke δ ist dabei gleich $d \cdot \sin \theta$. Ausgedrückt wird dieser Zusammenhang durch die Bragg-Gleichung (Bragg, et al., 1913)

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta. \quad (3.18)$$

Prinzipiell gibt es also bei vorgegebener Wellenlänge für jeden Netzebenenabstand d genau einen spezifischen Winkel, unter dem die gebeugten Strahlen detektiert werden können. Andersherum kann bei einem ortsfesten Detektor ($\theta = \text{konst.}$) jeder d -Wert nur mit Neutronen einer bestimmten Wellenlänge beobachtet werden. Die in einem Kristall auftretenden Netzebenenabstände d sind – wie bereits weiter oben ausgeführt – nur durch die Metrik (Kristallklasse und Gitterparameter) der Einheitszelle gegeben. Für eine kubische Struktur ist der Zusammenhang zum Beispiel über

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (3.19)$$

definiert, wobei a der Gitterparameter der kubischen Einheitszelle und d der Netzebenenabstand der durch die Millerschen Indizes h , k und l bestimmten Netzebenenschar sind. Setzt man Gleichung (3.19) nun in Gleichung (3.18) ein, so erhält man

$$\sin \theta^2 = \left[\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right] \cdot \frac{\lambda^2}{4}. \quad (3.20)$$

Die durch den Faktor n gekennzeichneten höheren Beugungsordnungen aus Gleichung (3.18) können über fiktive Netzebenen mit Abstand $\frac{a}{n}$ beschrieben werden, bei denen die Millerschen Indizes gerade über nh , nk und nl gegeben sind. Bei bekannter Metrik der Einheitszelle können so die Bragg-Winkel (oder anhand der Wellenlänge auch die Flugzeiten) berechnet werden, unter denen Reflexe aufgrund der gebeugten Strahlung zu erwarten sind. Zur Lösung einer Kristallstruktur ist jedoch genau der umgekehrte Weg zu gehen. Eine pulverförmige polykristalline Probe einer Substanz mit unbekannter Struktur wird mit Röntgen- oder Neutronenstrahlung beschossen und die gestreute Intensität in Abhängigkeit vom Streuwinkel und/oder der Flugzeit gemessen. Die Aufnahme solcher Beugungsmuster erfolgt nach einer der in Kapitel 1 beschriebenen Methoden. Dabei können prinzipiell zwei Messanordnungen realisiert werden. Verwendet man Strahlung konstanter Wellenlänge (monochromatisch), so werden die gestreuten Neutronen je nach genutzter Geometrie durch einen beweglichen oder einen kontinuierlichen, kreisförmig um die Probe angeordneten Detektor registriert. Hierbei wird durch die Detektoren zumeist ein Winkelbereich zwischen $0-160^\circ$ in 2θ abgedeckt. Wird polychromatische Strahlung verwendet, so können die gestreuten Neutronen unter einem bestimmten Winkel θ_D vermessen werden. Voraussetzung für eine genaue Messung ist hier allerdings eine exakte Kenntnis der Wellenlänge jedes detektierten Neutrons. Dies erfolgt zweckmäßiger Weise über eine Messung der Flugzeit (engl.: Time-of-Flight, TOF) jedes Neutrons, die über die De-Broglie-Gleichung

$$\lambda = \frac{h_P}{p} = \frac{h_P \cdot \text{TOF}}{m_N \cdot L_{\text{ges}}} \quad (3.21)$$

mit der Wellenlänge verknüpft ist. Hierbei ist h_P das Plancksche Wirkungsquantum, p der Impuls des Neutrons, m_N die Masse eines Neutrons und L_{ges} der zwischen dem Ort der Pulserzeugung und dem Detektionsort zurückgelegte Flugweg. Für derartige TOF-Messungen werden im allgemeinen enge Wellenlängenbänder von ca. $1-2 \text{ \AA}$ Breite gewählt.

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten die Entstehung und Ausbreitung von Beugungsphänomenen dargelegt wurden, soll in den nächsten Abschnitten kurz auf die Intensität der gebeugten Strahlung eingegangen werden. Grundlage für die oben

beschriebenen Vorgänge war die Annahme eines Kristalls, der aus perfekt geordneten Ebenen mit gleichförmiger Streudichte besteht. Einen solchen Kristall gibt es in der Realität aber nicht, da zum einen die einzelnen Streuebenen niemals perfekt planar sind, und sich zum anderen die Streudichte vor allem innerhalb der Atome bzw. Atomkerne konzentriert, die ihrerseits wieder unterschiedliche Streulängen haben können. Liegen verschiedene Atomsorten in unterschiedlichen Ebenen eines Kristalls vor, so kann es zwischen den gestreuten Neutronen dieser beiden Ebenen zu teilweiser Auslöschung kommen, und die Intensität der gestreuten Welle nimmt ab. Verdeutlicht wird dieser Sachverhalt durch Abbildung 6. Die Phasendifferenz zwischen den beiden roten (oder auch zwischen den beiden blauen) Streuwegen ist für konstruktive Interferenz gerade $2\pi (= 0)$. Sitzt eine der Atomsorten im Ursprung der Elementarzelle, so kann die Phasendifferenz zwischen der Streuung an der oberen roten und der oberen blauen Streuebene durch $2\pi hx$ ausgedrückt werden, wobei $x = \frac{\chi}{a}$ die fraktionelle Koordinate des Atoms in der zweiten Streuebene entlang der Achse a ist und h der Millersche Index der untersuchten Streuebenen.

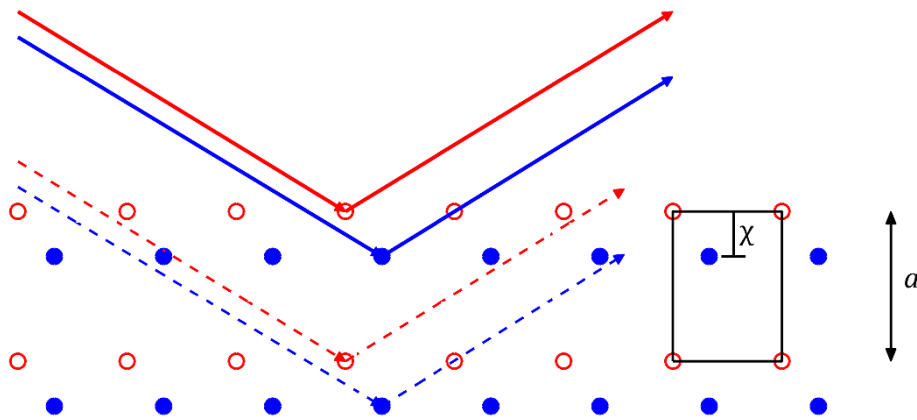


Abbildung 6: Streuvorgang an zwei zueinander versetzten Ebenen mit unterschiedlichen Atomsorten. Blaue gefüllte Kreise: Schwereres Atom. Rote ungefüllte Kreise: Leichteres Atom.

Verallgemeinert man diesen Ansatz auf den dreidimensionalen Raum, so ist der Phasenversatz bezüglich der Streuebenen gegeben über

$$\phi = 2\pi(hx + ky + lz), \quad (3.22)$$

wobei x , y und z jeweils die fraktionellen Koordinaten entlang der 3 Kristallachsen sind und h , k und l die Millerschen Indizes der Streuebene. Zusätzlich kann es zu Veränderungen in der Amplitude der gebeugten Welle kommen, wenn die beiden Atomsorten

unterschiedliche Streulängen aufweisen. Die von einer bestimmten Atomsorte gebeugte Welle kann dann über Gleichung (3.23) beschrieben werden

$$Ae^{i\phi} = be^{2\pi i(hx+ky+lz)}. \quad (3.23)$$

Die daraus resultierende Gesamtwelle – auch Strukturfaktor genannt – ist dann für eine beliebige Netzebenenschar (hkl) gegeben über

$$F_{hkl} = \sum_n b_n e^{2\pi i(hx_n+ky_n+lz_n)}, \quad (3.24)$$

wobei die Summation über alle n Atome der Elementarzelle geht. Die Intensität der gebeugten Strahlung ist in diesem Fall proportional zu $|F_{hkl}|^2$.

Die Bewegung der Atome um ihre Schwerpunktlage, z. B. durch thermische Schwingungen, führt ebenfalls zu Abweichungen von einer perfekten Kristallstruktur. Diese Effekte werden über sogenannte thermische Auslenkungsparameter beschrieben. Für einen isotropen harmonischen Oszillator geben sie eine gaußförmige Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten wieder und werden über

$$T_n = e^{\left(-\frac{2\pi^2 u_n^2}{d^2}\right)} \quad (3.25)$$

berechnet. Hier ist u_n^2 die mittlere Schwingungsamplitude, die auch als Temperaturfaktor U bezeichnet wird. Häufig wird anstelle des Temperaturfaktors U auch der Debye-Waller-Faktor [(Debye, 1913), (Waller, 1923)] $B = 8\pi^2 U$ verwendet. Wird die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage anisotrop, so wird der thermische Auslenkungsparameter über

$$T_n = e^{[-(\beta^{11}h^2+\beta^{22}k^2+\beta^{33}l+2\beta^{12}hk+2\beta^{23}kl+2\beta^{13}hl)]} \quad (3.26)$$

beschrieben, wobei die einzelnen $\beta^{ij} = 2\pi^2 \langle \Delta x^i \Delta x^j \rangle$ wegen der Verwendung der fraktionellen Koordinaten Δx^i und Δx^j dimensionslose Größen sind, die als anisotrope thermische Auslenkungsparameter bezeichnet werden.

Ein weiterer Faktor, der die Intensität beeinflusst, ist der sog. Lorentz-Polarisations-Faktor. Dieser enthält üblicherweise noch eine Korrektur für unvollständige Polarisation der verwendeten Strahlung, die aber bei der Beugung mit Neutronen keine Rolle spielt. Daher muss hier nur der eigentliche Lorentz-Faktor berücksichtigt werden, welcher eine Kombination aus mehreren geometrischen Effekten darstellt. Er beträgt für TOF-Diffraktometer mit festem Ortsdetektor

$$L = d^4 \cdot \sin \theta. \quad (3.27)$$

Hinzu kommt, dass durch die in allen Kristallstrukturen vorhandenen Symmetrieelemente einige Streuebenen häufiger vorkommen als andere. In kubischen Strukturen gibt es z. B. acht äquivalente $\{111\}$ -Ebenen, während es nur sechs $\{100\}$ -Ebenen gibt. Es folgt daraus, dass in einer Probe mit absoluter Gleichverteilung der Streuebenen solche mit höherer Häufigkeit zu höheren Intensitäten führen als solche mit geringerer Häufigkeit. Dieser Sachverhalt wird über die sogenannte Multiplizität M ausgedrückt.

Weitere Abschwächungseffekte gehorchen im allgemeinen der Form des Lambert-Beerschen Gesetzes [(Beer, 1852), (Lambert, 1760)]

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (3.28)$$

mit I_0 gleich der Intensität der einfallenden Strahlung, I gleich der Intensität nach Durchgang durch die Probe, x gleich in der Probe zurückgelegtem Weg und μ gleich dem makroskopischen Abschwächungskoeffizienten. Dieser setzt sich aus mehreren Teilbeiträgen zusammen. Hierzu gehören die inkohärente Streuung, die kohärente Streuung und die tatsächliche Absorption von Neutronen in der Probe. Die Abschwächung aufgrund von kohärenter Streuung (Extinktion) ist für pulverförmige Proben meist gering, da nur diejenigen Streuebenen zur Abschwächung beitragen, die entsprechend der Bragg-Bedingung orientiert sind. Zur inkohärenten Streuung hingegen tragen alle Streuebenen bei, und daher kann diese deutlich bemerkbare Abschwächungseffekte hervorrufen. Insgesamt kann der Abschwächungskoeffizient μ_i für jedes Element nach Gleichung (3.29) berechnet werden

$$\mu_i = \mu_{a,i} + \mu_{s,i}. \quad (3.29)$$

Der lineare Absorptionskoeffizient $\mu_{a,i}$ ist wellenlängenabhängig und kann aus Standardtabellenwerken entnommen werden, während der Abschwächungskoeffizient für inkohärente Streuung nach Gleichung (3.30) berechnet werden kann

$$\mu_{s,i} = (\sigma_s - 4\pi b_{\text{koh}}^2) \times \frac{n}{V_c}. \quad (3.30)$$

Hier ist σ_s der totale Streuquerschnitt, b_{koh} ist die kohärente Streulänge, n ist die Anzahl der Atome pro Elementarzelle und V_c das Volumen der Elementarzelle für das reine Element in festem Zustand.

Alle genannten Beiträge tragen in charakteristischer Weise zur Erzeugung eines Pulverdiffraktogramms bei und ermöglichen daher eine genaue Bestimmung der (magnetischen) Struktur einer unbekannten Substanz und der darauf basierenden chemischen und physikalischen Eigenschaften. Die am häufigsten zur Verfeinerung eines Strukturmodells anhand von Pulverdiffraktionsdaten genutzte Methode ist die nach ihrem Begründer benannte Rietveld-Methode (Rietveld, 1969), die im nächsten Abschnitt genauer vorgestellt wird.

3.4. Die Rietveld-Methode

Seit ihrer Entwicklung in den späten 1960er Jahren ist die Rietveld-Methode das Werkzeug der Wahl, wenn es um die Auswertung von Röntgen- oder Neutronendiffraktionsdaten von pulverförmigen, polykristallinen Festkörpern geht. Dabei kann nicht nur ein kristallographisches Strukturmodell, sondern – im Fall der Neutronenbeugung – auch das magnetische Strukturmodell eines Festkörpers verfeinert werden. Der Beginn des Computerzeitalters mit der rasant steigenden Rechengeschwindigkeit neuentwickelter Prozessoren sowie die Entwicklung geeigneter Funktionen zur Beschreibung des Reflexprofils waren zwei entscheidende Schritte, um von der üblichen Interpretation integrierter Intensitäten hin zur Anpassung eines gesamten Beugungsdiffraktogramms zu kommen. Dies gilt insbesondere bei sich überlappenden Reflexen, wie sie häufig bei niedersymmetrischen Verbindungen oder mehrphasigen Systemen vorkommen.

Das von Rietveld verwendete Neutronendiffraktometer wurde an einem Forschungsreaktor betrieben und lieferte daher Reflexe mit annähernd gaußförmiger Verteilung, was die anfängliche Beschreibung solcher Profile erheblich erleichterte. Obwohl die Reflexformen von Flugzeitdiffraktometern („Time Of Flight“, TOF) im allgemeinen deutlich komplexer sind (Von Dreele, et al., 1982), wurde die Rietveld-Methode schon bald auch für die Auswertung von Beugungsdaten solcher Instrumente genutzt.

Bei der Beschreibung der Reflexform ist man üblicherweise bestrebt, die Instrument- sowie die geometrischen Einflüsse von den eigentlich interessanteren Probeneinflüssen zu trennen. Zu ersteren gehören z.B. die Strahldivergenz, die Detektorgeometrie sowie eine mögliche Asymmetrie aufgrund des sog. Umbrella-Effekts [(Finger, et al., 1994), (Van Laar, et al., 1984)]. Bei den zu untersuchenden Probeneffekten handelt es sich

zumeist um Textureffekte, Partikelgrößen, Spannungen, vorhandene Vorzugsorientierungen und vieles mehr.

Im wesentlichen handelt es sich bei der Rietveld-Methode um eine Anpassung eines analytischen Modells an die gemessenen Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate

$$\bar{S} = \sum_i w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2. \quad (3.31)$$

Die Summe der quadrierten Differenzen zwischen gemessener und berechneter Intensität aller Datenpunkte soll dabei minimiert werden. Die Parameter zur Berechnung der Intensität an jedem Datenpunkt wurden im vorherigen Kapitel eingeführt und sind über nachfolgende Gleichung miteinander verknüpft

$$y_i(\text{calc}) = S \cdot \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot M_{hkl} \cdot T \cdot L \cdot A \cdot P \cdot C \cdot \Omega(x_i - x_{hkl}) + b_i. \quad (3.32)$$

wobei S ein Skalierungsfaktor, F_{hkl}^2 das Quadrat des Strukturfaktors, b_i der Untergrund am Punkt i und M_{hkl} die Multiplizität sind. L , T und A sind die bereits aus dem vorherigen Abschnitt bekannten Korrekturterme. Weitere Korrekturterme umfassen einen Ausdruck für eine mögliche Vorzugsorientierung P der einzelnen Kristallite (englisch: Preferred Orientation) und für zusätzliche spezielle Korrekturen C (englisch: Special Corrections). Durch eine Kombination von instrumentellen Faktoren und einer Verbreiterung durch die Probe wird die in einen Reflex gestreute Intensität nicht scharf auf einen Wert $2\theta_{hkl}$ oder TOF_{hkl} abgebildet, sondern um diesen herum verteilt. Diese Verteilung wird üblicherweise durch eine normalisierte Profelfunktion $\Omega(x_i - x_{hkl})$ beschrieben (Young, et al., 1982). In den meisten aktuellen Rietveld-Programmen wie FullProf (Rodriguez-Carvajal, 1993), GSAS II (Toby, et al., 2013), Maud (MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction., 1999), Jana (Petříček, et al., 2014) oder Topas (Bruker AXS, 2005) kann zwischen einer großen Zahl an verschiedenen Profelfunktionen gewählt werden, die jeweils bestimmte instrumentspezifische Einflüsse auf die Reflexform abbilden.

Symmetrische Reflexe, wie sie häufig an monochromatischen Instrumenten zu finden sind, werden zumeist mit einer Gauß- (G), einer Lorentz- (L), oder einer pseudo-Voigt-Verteilung (pV) beschrieben. Für die normalisierte Gaußverteilung gilt

$$\Omega_G(x_i - x_{hkl}) = \frac{2}{H_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{\left(-\frac{4 \ln 2}{H_G^2} (x_i - x_{hkl})^2\right)}. \quad (3.33)$$

Hier ist H_G die Halbwertsbreite (englisch: Full Width at Half Maximum, FWHM) der Verteilungsfunktion, x_i der 2θ - oder TOF-Wert des i -ten Datenpunktes und x_{hkl} der 2θ - oder TOF-Wert der durch die Struktur vorgegebenen Reflexlage eines Reflexes (hkl). Analog gilt für die normalisierte Lorentz-Funktion

$$\Omega_L(x_i - x_{hkl}) = \frac{2}{\pi H_L} \frac{1}{1 + \frac{4}{H_L^2} (x_i - x_{hkl})^2}. \quad (3.34)$$

Die Bezeichnung der Parameter ist analog zur Gauß-Funktion. Beide unterscheiden sich insbesondere hinsichtlich des Abklingverhaltens. Die Lorentz-Funktion hat deutlich weiter auslaufende Randbereiche („*long tailed function*“) als die Gauß-Funktion. Als Mischform erhält man durch Faltung beider Funktionen die sogenannte Voigt-Funktion (Voigt, 1912). Da Faltungen rechenintensive Operationen sind, wird in den meisten Programmen die sogenannte pseudo-Voigt-Funktion (Wertheim, et al., 1974) verwendet, die über Gleichung (3.35) definiert ist

$$\Omega_{pV}(x_i - x_{hkl}) = (1 - \eta) \cdot \Omega_G(x_i - x_{hkl}) + \eta \cdot \Omega_L(x_i - x_{hkl}). \quad (3.35)$$

Der Mischungsparameter η bestimmt hierbei das Verhältnis zwischen Gauß- und Lorentzanteil. Ein Vergleich aller drei Funktionen mit gemeinsamer Halbwertsbreite H ($= H_G = H_L$) und einem Mischungsparameter von $\eta = 0,5$ ist in Abbildung 7 dargestellt.

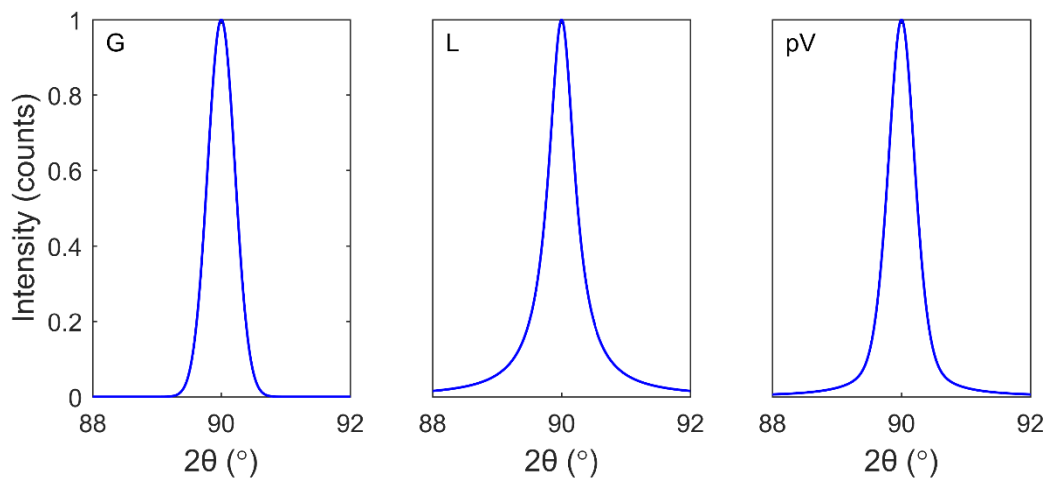


Abbildung 7: Vergleich dreier Profilfunktionen mit gleicher Halbwertsbreite ($H = 0,5$). Links: Gauß-Funktion. Mitte: Lorentz-Funktion. Rechts: pseudo-Voigt-Funktion mit $\eta = 0,5$.

Werden die Profilformen durch instrumentelle und/oder Probeneinflüsse asymmetrisch bezüglich der jeweiligen Reflexlage, dann können unter anderem Funktionen wie die Split-Pearson-Funktion (SP) (Pearson, 1916) oder auch die Faltung einer pseudo-Voigt-Funktion mit einer Exponentialfunktion (*back-to-back-exponentials*, pV-b2b) (Von Dreele, et al., 1982) zur Anwendung kommen. Letztere wird insbesondere für Instrumente an Spallationsquellen eingesetzt, wie zum Beispiel am Instrument POWGEN, da die Zeitstruktur des Quellneutronenpulses durch diese Funktion sehr gut beschrieben werden kann. Wegen der asymmetrischen Reflexform fällt der TOF-Wert des Reflexschwerpunktes nicht mehr zwangsläufig mit dem Intensitätsmaximum des Funktionsverlaufs zusammen. Dieser Sachverhalt wird für die Split-Pearson-Funktion, die pseudo-Voigt-Funktion mit back-to-back exponentials sowie als Vergleich noch einmal für die normale pseudo-Voigt-Funktion in Abbildung 8 verdeutlicht.

Die mathematische Beschreibung der Split-Pearson VII-Funktion ist gegeben über

$$\Omega_{SP7}(x_{L,R} - x_{hkl})_{L,R} = \frac{1}{\left(1 + \frac{4 \left(\frac{1}{2^{m_{L,R}}} - 1 \right)}{H_{L,R}^2} (x_{L,R} - x_{hkl})^2\right)^{m_{L,R}}}. \quad (3.36)$$

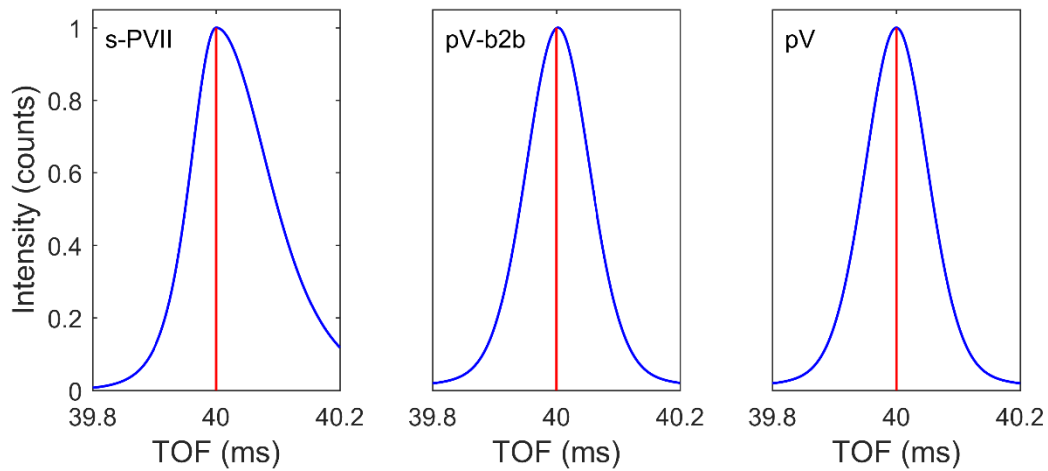


Abbildung 8: Vergleich von zwei asymmetrischen Profilfunktionen (links, mittig) mit der normalen symmetrischen pseudo-Voigt-Funktion (rechts). Links: Split Pearson VII-Funktion. Mitte: Pseudo-Voigt-Funktion mit back-to-back exponentials.

Es handelt sich um eine zweigeteilte Funktion, bei der für alle Werte $x_L < x_{hkl}$ ein anderer Exponent m_L und eine andere Halbwertsbreite H_L gewählt wird als für die Werte mit $x_R > x_{hkl}$ (m_R und H_R). Die Gesamtfunktion ist dann die Summe beider Anteile

$$\Omega_{SP7}(x_{L,R} - x_{hkl}) = \Omega_{SP7}(x_L - x_{hkl})_L + \Omega_{SP7}(x_R - x_{hkl})_R. \quad (3.37)$$

Für die Darstellung in Abbildung 8 wurde für beide Seiten ein gleicher m -Wert von $m_L = m_R = 3$, aber eine unterschiedliche Halbwertsbreite ($H_L = 0,1$ ms und $H_R = 0,2$ ms) gewählt. Die mathematische Beschreibung der pseudo-Voigt-Funktion mit back-to-back exponentials ist deutlich komplexer

$$\begin{aligned} \Omega_{pVb2b}(x_i - x_{hkl}) &= (1 - \eta)N\{e^u \operatorname{erfc}(y) + e^v \operatorname{erfc}(z)\} \\ &\quad - \frac{2N\eta}{\pi} \{\operatorname{Im}[e^p \operatorname{expint}(p)] + \operatorname{Im}[e^q \operatorname{expint}(q)]\}. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Hier ist η der bekannte Mischungsparameter, erfc ist die komplementäre Fehlerfunktion, Im der Imaginärteil und expint das exponentielle Integral mit komplexem Argument. Die Parameter N , u , y , v , z , p und q sind ihrerseits wieder Funktionen von $(x_i - x_{hkl})$, der Halbwertsbreite und der sogenannten Anstiegs- und Abklingparameter α und β der back-to-back Exponentialfunktionen. Die genaue mathematische Beschreibung der einzelnen Parameter kann z. B. dem TOF-Manual des Programms FullProf (Rodriguez-Carvajal, 1993) entnommen werden. Die in Abbildung 8 gezeigte Funktion hat eine Halbwertsbreite von $H = 0,13$ ms und einen Mischungsparameter von $\eta = 0,3$.

Prinzipiell können mit Split-Funktionen auf einfache Weise deutliche Asymmetrien abgebildet werden, wobei die Reflexlage hier mit dem Maximum des Funktionsverlaufs zusammenfällt. Derartige Split-Funktionen können grundsätzlich auch mit gaußförmigen oder anderen ursprünglich symmetrischen Funktionen gebildet werden. Die auf den Instrumentparametern des POWGEN-Instruments basierende pV-b2b-Funktion hat in dem hier gezeigten Fall nur eine geringe Asymmetrie, kennzeichnet sich aber durch eine Verschiebung der Reflexlage um ca. 5 μ s gegenüber dem Maximum des Funktionsverlaufs aus. Abgesehen von dieser Tatsache ist sie für den hier dargestellten d -Wert nahezu identisch (siehe Abbildung 8, Seite 26) mit der normalen pseudo-Voigt-Funktion (bei gleicher Halbwertsbreite und gleichem Mischungsparameter).

Einige der in den Profilfunktionen vorkommenden Parameter sind ihrerseits wiederum Funktionen der Laufvariablen x_i . Prominentestes Beispiel ist die Halbwertsbreite. Diese

wird bei monochromatischen Instrumenten (analog zur Röntgenbeugung) über die sogenannte Caglioti-Formel (Caglioti, et al., 1958) ausgedrückt

$$\text{FWHM}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W. \quad (3.39)$$

Hier ist θ der Streuwinkel und U , V sowie W Parameter, die während der Verfeinerung angepasst werden können. Für Flugzeitdiffraktometer an kontinuierlichen Quellen wurde von Worlton (Worlton, et al., 1976) eine Abhängigkeit der Art

$$\frac{\Delta d}{d} = (A + B d^{-2})^{\frac{1}{2}} \quad (3.40)$$

gefunden, wobei A und B erneut Parameter sind, die während der Verfeinerung angepasst werden. Wie bereits oben beschrieben, erfordern neue Instrumententwicklungen und das Aufkommen von Spallationsquellen komplexere Profilformen, bei denen die Parametrisierung der Halbwertsbreite üblicherweise nach Thompson-Cox-Hastings (Thompson, et al., 1987) erfolgt. Hierbei werden die ursprünglich gemeinsamen Parameter H und η der pseudo-Voigt-Funktion in separate Halbwertsbreiten für den Gauß- und den Lorentzanteil (H_G und H_L) aufgeteilt. Diese sind jeweils für sich genommen wieder eine Funktion von drei verfeinerbaren Parametern

$$H_G^2 = 8 \ln 2 (\sigma_0^2 + \sigma_1^2 \cdot d^2 + \sigma_2^2 \cdot d^4) \quad (3.41)$$

$$H_L = \gamma_0 + \gamma_1 \cdot d + \gamma_2 \cdot d^2. \quad (3.42)$$

Die gemeinsame Halbwertsbreite H wird dann wiederum über die Näherung

$$H = \sqrt[5]{\sum_{i=0}^5 c_i \cdot H_G^{5-i} \cdot H_L^i} \quad (3.43)$$

mit $c_0 = 1$, $c_1 = 2,69269$, $c_2 = 2,42843$, $c_3 = 4,47163$, $c_4 = 0,07842$ sowie $c_5 = 1$ beschrieben, während η über

$$\eta = 1,36603 \cdot \frac{H_L}{H} - 0,47719 \left(\frac{H_L}{H} \right)^2 + 0,11116 \left(\frac{H_L}{H} \right)^3 \quad (3.44)$$

berechnet wird. Hergeleitet wurden beide Näherungen über eine computergestützte Reihenentwicklung (Thompson, et al., 1987).

Dadurch können weitere, die Halbwertsbreite beeinflussende Effekte analog ihrer eigenen Verteilungsfunktion besser zugeordnet werden. Üblicherweise findet man z. B. Größeneffekte der einzelnen Kristallite eher dem zweiten Term (proportional zu d ,

bzw. d^2) von Gleichung (3.41) und (3.42) zugeordnet, während Abweichungen hervorgerufen durch Spannungen oder Deformationen eher dem dritten Term beider Gleichungen (proportional zu d^2 , bzw. d^4) zugeordnet werden.

Die Parametrisierung der Halbwertsbreiten aller vorgestellten Profilkurven sind größtenteils empirisch anhand von Referenzmessungen ermittelt worden und haben keine direkte physikalische Bedeutung. In den folgenden Kapiteln werden wir sehen, dass die Auflösung – und damit die Reflexbreite – von TOF-Diffraktometern tatsächlich aber im wesentlichen von den geometrischen Eigenschaften des Instruments und der Probe abhängt.

3.5. Flugzeitdiffraktion

Bei der Flugzeitdiffraktion wird eine (Substanz-)Probe mit polychromatischer Neutronenstrahlung vermessen. Üblicherweise wird aus dem kontinuierlichen Spektrum der Energieverteilung ein schmales Wellenlängenband von ein bis zwei Ångström herausgeschnitten. Die gebeugten Neutronen werden dann mittels eines (großflächigen) Detektors sowohl hinsichtlich ihres Ortes als auch ihrer Flugzeit registriert. Das Format, in dem die einzelnen Neutronenereignisse gespeichert werden, variiert von Instrument zu Instrument.

Die Auflösung eines TOF-Diffraktometers wird üblicherweise anhand folgender Gleichung abgeschätzt (Worlton, et al., 1976)

$$\frac{\Delta d}{d} = \sqrt{(\Delta\theta \cdot \cot\theta)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2}. \quad (3.45)$$

Hierbei können die einzelnen Absolutbeiträge $\Delta\theta$, Δt und ΔL zur Instrumentauflösung konstant, oder ihrerseits wieder Funktionen der Streuvariablen sein. Aus Gleichung (3.45) ergeben sich zunächst folgende Überlegungen für die Auflösung:

- 1.) Der Beitrag der relativen Auflösung $\Delta\theta \cdot \cot\theta$ zur relativen Gesamtauflösung $\frac{\Delta d}{d}$ reicht von unendlich bei $\theta = 0^\circ$ bis hin zu null bei $\theta = 90^\circ$. Die höchste Auflösung erhält man also im Rückstrebereich. Daher nutzt man bei hochauflösenden Instrumenten auch vorzugsweise Detektorbänke im Bereich $2\theta > 90^\circ$.

- 2.) Für Flugzeitdiffraktometer, die unter einem bestimmten konstanten Streuwinkel messen, ist eine wesentlich geringere Änderung der Auflösung zu erwarten. Der Flugweg L ist an solchen Geräten meist sehr lang (bis zu 100 m), weshalb der Term $\frac{\Delta L}{L}$ nur sehr geringen Einfluss auf die Auflösung hat. Bei Spallationsquellen erhält man aufgrund des Spallationsprozesses in Kombination mit der anschließenden Moderation der Neutronen darüber hinaus eine Wellenlängenabhängigkeit von Δt , die zusammen mit der durch die Wellenlänge des Neutrons bestimmten Flugzeit eine nahezu konstante Zeitauflösung $\frac{\Delta t}{t}$ ergibt. Im Gegensatz dazu findet man für Instrumenten an kontinuierlichen Reaktorquellen wegen des benötigten Pulschoppers ein konstantes Δt , das dann zusammen mit der unterschiedlichen Flugzeit der Neutronen zu einer Wellenlängenabhängigkeit der Zeitauflösung $\frac{\Delta t}{t}$ führt.
- 3.) Da sich ΔL größtenteils aus der Ausdehnung des Moderators und nur zu einem geringen Teil aus Wegstreckenunterschieden im Neutronenleiter zusammensetzt, besitzt es zwar in der Realität eine gewisse Wellenlängenabhängigkeit, kann jedoch in guter Näherung als konstant angesehen werden. Die Auflösung wird dementsprechend mit zunehmender Wegstrecke L besser.

Jedes Instrument an einer Neutronenquelle ist durch die Gesamtauslegung des Instruments und die Auswahl der einzelnen Komponenten auf einige wenige spezifische Problemstellungen zugeschnitten. Zentrales Thema dieser Arbeit ist die Neutronenbeugung an (poly)kristallinen, pulvrigen Feststoffen, für die im folgenden zwei Instrumente als typische Vertreter ihrer Gattung vorgestellt werden sollen.

3.5.1 Das Instrument POWTEX

Im Rahmen des vom BMBF geförderten Projektes „POWTEX – Hochintensitäts-Flugzeit-neutronendiffraktometer am FRM II“ (Förderkennzeichen: 05K13PA1) wird an der Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz in Garching in naher Zukunft ein neues Flugzeitdiffraktometer in Betrieb genommen. Als weltweit führendes TOF-Diffraktometer an einer kontinuierlichen Quelle zeichnet es sich durch eine gute Auflösung (<1% im Rückstreubereich) bei gleichzeitig hohem Neutronenfluss aus und bietet damit bei hohem Probendurchsatz ein breites Anwendungsspektrum. Der Name POWTEX ist ein Akronym der beiden englischen Wörter „Powder“ und „Texture“ und unterstreicht noch einmal die gleichzeitige Ausrichtung auf die Nutzergemeinschaft der

Festkörperchemie, der Materialwissenschaften und der Geowissenschaften. Es ist durch seinen hohen Neutronenfluss und durch die geringe erforderliche Probengröße insbesondere für parametrische Studien und *in situ*-Experimente geeignet. Für Geologen ist insbesondere die hohe Raumwinkelabdeckung interessant, da sie Texturmessungen mit deutlich weniger Probendrehungen ermöglicht. Durch konsequente Weiter- und nötige Neuentwicklungen ist so ein innovatives Instrument konzipiert worden, das zum besseren Verständnis der nachfolgenden Kapitel kurz beschrieben werden soll. Dabei werden die Komponenten ausgehend von der Quelle – dem Flugweg der Neutronen durch das Instrument folgend – bis hin zum Detektor beschrieben:

1.) Neutronenquelle:

Der FRM II ist ein hauptsächlich für die wissenschaftliche Forschung betriebener Kernreaktor, der mit einer Leistung von 20 MW nur etwa 0,6% der thermischen Leistung eines herkömmlichen Kernkraftwerkes erzeugt. Das sehr kompakte Brennelement besteht aus 113 evolventenförmig* gebogenen Brennstoffplatten, die aus einer Uran-Silizium-Verbindung und reinem Aluminium bestehen. Zur Reduzierung von Leistungsspitzen innerhalb des Brennelementes gibt es in jedem Brennelement zwei radial angeordnete Zonen mit Urandichten von $3,0 \text{ g cm}^{-3}$ in der inneren Zone und $1,5 \text{ g cm}^{-3}$ in der äußeren Zone. Pro Spaltvorgang werden 2–3 Neutronen generiert, von denen eines zum Aufrechterhalten der Kettenreaktion benötigt wird. Ein Teil der Neutronen geht üblicherweise durch andere physikalische Prozesse verloren, sodass im Mittel ein bis zwei Neutron pro Spaltvorgang für die Nutzung an der vorhandenen Geräteinfrastruktur zur Verfügung steht. Am FRM II werden so pro Sekunde ca. 10^{14} freie Neutronen pro Quadratzentimeter erzeugt. Die Energieverteilung der erzeugten Neutronen ist kontinuierlich und folgt einer Maxwell-Verteilung. Die wahrscheinlichste Energie der Spaltneutronen liegt bei ca. 1 MeV, während die durchschnittliche Energie bei ca. 2 MeV liegt. Die Wellenlänge solcher hochenergetischer Neutronen ist allerdings viel zu klein, um für Diffraktionsexperimente genutzt werden zu können. Daher müssen die aus dem Spaltprozess gewonnen Neutronen zunächst in einem sogenannten Moderator auf Energien im Bereich von wenigen hundert Millielektronenvolt abgebremst werden. Die höchste Flussdichte dieser sogenannten thermischen Neutronen befindet sich dabei ca. 12 cm vom Brennelement entfernt im Moderatortank, der mit schwerem Wasser gefüllt ist. Dort enden auch die

* Evolvente ist ein Begriff aus dem mathematischen Teilgebiet Differentialgeometrie

zugehörigen Strahlrohre, über die die thermischen Neutronen aus dem Reaktor ausgekoppelt und durch sogenannte Neutronenleiter zu den jeweiligen Geräten transportiert werden.

2.) Neutronenleiter:

Der Neutronenleiter des POWTEX-Instruments besteht aus zwei doppelt-elliptischen Teilsegmenten, die über einen gemeinsamen Brennpunkt gekoppelt sind. Die zu überbrückende Gesamtlänge (Quelle → Probe) des Neutronenleiters beträgt ungefähr 41 m. Beide Teilsegmente bestehen aus speziell beschichteten Glaselementen. Für POWTEX wurde das Beschichtungsschema dieser Glaselemente anhand eines sog. Back-Tracing-Verfahrens (Houben, et al., 2012) mit Hilfe des Monte-Carlo-Simulationsprogrammes VITESS (Lieutenant, et al., 2014) dahingehend optimiert, dass möglichst nur solche Neutronen weitergeleitet werden, die den Probenort treffen und deren maximale Divergenz in einem vorher festgelegten Bereich liegt. Zusätzlich wurde das zweite Teilsegment mit einem oktagonalen Querschnitt ausgelegt, da hierdurch eine deutlich homogenere Ausleuchtung des Probenortes erreicht wird. Im gemeinsamen Brennpunkt beider Teilsegmente befindet sich der Doppelscheiben-Puls-Chopper.

3.) Überlappchopper:

Zweck des Überlappchoppers ist es zu verhindern, dass langsame Neutronen aus einem früheren Puls mit den schnellen Neutronen eines Folgepulses überlappen können und umgekehrt. Der Überlappchopper besteht aus einer einzigen rotierenden Scheibe, die im Normbetrieb eine Rotationsfrequenz von 100 Hz aufweist. Der Überlappchopper besitzt vom Rand her zwei gegenüberliegende radiale Aussparungen, deren Fenstermaße (und damit auch die Öffnungszeit) an die Höhe des Neutronenleiters angepasst sind und deren Öffnungszeit am Detektor eine maximale Flugzeitdifferenz zwischen langsamsten und schnellsten Neutronen von etwas unter fünf Millisekunden (bei 200 Hz Pulsfrequenz) bedingt.

4.) Doppelscheiben-Puls-Chopper:

Der Doppelscheiben-Pulschopper schneidet aus dem kontinuierlichen Strom an Neutronen einen kurzen Neutronenpuls aus und definiert damit den Zeitpunkt $t = 0$, ab dem die Flugzeit der einzelnen Neutronen bis zu ihrer Registrierung am Detektor gemessen wird. Er besteht aus 2 gegenläufig rotierenden, magnetgelagerten Scheiben von 75 cm Durchmesser, die mit einem für Neutronen

absorbierenden Material ($^{10}\text{B}_4\text{C}$) beschichtet sind. Die erste dieser Scheiben besitzt am Rand 10 Aussparungen von ca. $1.2 \times 1.0 \text{ cm}^2$ ($H \times B$), während die zweite Scheibe 11 solcher Aussparungen besitzt. Beide Scheiben rotieren im Normbetrieb mit einer Frequenz von 200 Hz, so dass sich pro Puls eine Öffnungszeit von etwas mehr als $10 \text{ }\mu\text{s}$ (FWHM) ergibt. Gleichzeitig bildet der Pulschopper zusammen mit dem doppelt elliptischen Neutronenleiter ein „Nadelöhr in Raum und Zeit“, das zu einem deutlich reduzierten Untergrund führt und die Zeitauflösung definiert.

5.) Bandchopper:

Im Zusammenspiel mit den anderen beiden Choppern sorgt der Bandchopper dafür, dass nur Neutronen in einem engen Wellenlängenband durchgelassen werden. Dieses kann über die Rotationsfrequenz und den Phasenversatz der einzelnen Chopper in gewissen Grenzen variiert werden, wobei für POWTEX standardmäßig ein Wellenlängenband von $1,0 \text{ \AA} < \lambda < 2,4 \text{ \AA}$ vorgesehen ist.

6.) Neutronenleiter-Wechsler:

Das letzte Teilstück des Neutronenleiters kann über ein Revolversystem getauscht werden, um zwischen einem Hochintensitäts- und einem Hochauflösungsmodus zu wechseln. Dabei ist dieses Teilstück entweder mit einem absorbierendem Material (Hochauflösungsmodus) oder mit einer speziellen Beschichtung (analog des restlichen Neutronenleiters) beschichtet.

7.) Monitor:

Um den Neutronenfluss und das einfallende Wellenlängenspektrum aufzunehmen, ist an dieser Stelle ein zeitaufgelöster Monitor integriert worden.

8.) Probe:

Für die zu untersuchende Substanz werden unterschiedliche Probenumgebungen bereitgestellt, die Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken erlauben. Üblicherweise wird die Probe in einem aus Vanadium gefertigten Probenhalter eingeschlossen und in den Neutronenstrahl gestellt. Das Zusammenspiel von Neutronenleiter und Pulschopper führt zu einem Leuchtfleck am Probenort, der eine Ausdehnung der Probe senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Neutronenstrahls von ca. $1 \times 1 \text{ cm}^2$ (FWHM) zulässt. Wegen der symmetrischen Anordnung des Detektors um die Probe herum sollte auch das Probenvolumen möglichst gleichverteilt entlang der drei Raumrichtungen sein. Daher werden bevorzugt Proben mit einem kugelförmigen oder würfelförmigen Volumen ein-

gesetzt. Für eine würfelförmige Probe bedeutet dies ein Volumen von 1 cm^3 . Bei gleichem Leuchtfleck bedeutet dies für kugelförmige Proben einen maximalen Durchmesser von ca. 12,4 mm. Geplant sind kugelförmige Probenbehälter von 6 mm, 8 mm, 10 mm und 12 mm Durchmesser sowie eine Hohlwandkugel mit 1 mm Pulverdicke.

9.) Monitor:

An dieser Stelle ist ein zweiter zeitaufgelöster Monitor integriert, der den Neutronenfluss und das Wellenlängenspektrum nach Durchgang durch die Probe aufnimmt. Dies ist von besonderer Wichtigkeit, da mit dem transmittierten Neutronenstahl ein zweites Instrument (POWTEX nachgeschaltet) betrieben wird.

10.) Detektor:

Der Detektor des POWTEX-Instruments ist in Form eines senkrechten Zylinders ausgelegt, wobei die Hauptachse des Zylinders parallel zur Hauptausbreitungsrichtung des Neutronenstahls liegt. Dadurch hat der Detektor zwei Stirnflächen mit einem Abstand von $h = 1,6 \text{ m}$ und einen Zylindermantel mit Radius $r = 0,8 \text{ m}$. Der Probenort befindet sich genau im Zentrum dieses Zylinders. Erstmals wurde für POWTEX ein ^{10}B -Jalousiedetektor entwickelt, der eine an die Debye-Scherrer-Kegel angepasste und nahezu blindflächenfreie Auslegung des Detektors ermöglicht. Gleichzeitig handelt es sich um einen Volumendetektor, der eine neuartige Möglichkeit für eine intrinsische Kollimation mit sich bringt. Der abgedeckte Winkelbereich beträgt $10^\circ < 2\theta < 170^\circ$. Die Detektionseffizienz liegt für Neutronen mit einer Wellenlänge von einem Ångström bei etwas über 50%.

3.5.2 Das Instrument POWGEN

Das Instrument POWGEN wird seit 2008 an der *Spallation Neutron Source* (SNS) am *Oak Ridge National Laboratory* (ORNL) in Oak Ridge, Tennessee (USA) betrieben. Es handelt sich um ein Flugzeitdiffraktometer mit breitem Anwendungsspektrum und mittlerer (hohe d -Werte, 1%) bis hoher (kleine d -Werte, 0,2%) Auflösung. Durch den hohen Neutronenfluss der Spallationsquelle können polykristalline Proben innerhalb weniger Stunden vermessen werden. Da ein Großteil der nachfolgend gezeigten Ergebnisse auf Messungen am Instrument POWGEN beruhen, soll auch dieses Flugzeitdiffraktometer kurz vorgestellt werden:

1.) Neutronenquelle:

Die Bereitstellung der Neutronen erfolgt über eine sogenannte Spallationsquelle, bei der ein Schwermetall mit hochenergetischen Protonen ($\cong \text{GeV}$) beschossen wird. Diese werden in einem vorgeschalteten Linearbeschleuniger erzeugt und mit einer Pulsfrequenz von 60 Hz auf das sogenannte Target geschossen. Die Dauer eines solchen Protonenpulses beträgt weniger als eine Mikrosekunde. Während der Wechselwirkungszeit des Protonenstrahls mit dem Schwermetall-Target werden pro Proton ungefähr 20 Neutronen freigesetzt, deren durchschnittliche Energie um 2 MeV beträgt. Ein kleiner Anteil (wenige Prozent) dieser Neutronen verlässt das Target jedoch bereits nach wenigen elastischen Stößen und hat Energien von einigen hundert Megaelektronenvolt bis hin zur ursprünglichen Energie der Protonen (der sogenannte „Prompt“-Puls). Diese stellen deutlich höhere Ansprüche an die Abschirmung und müssen durch einen sogenannten t_0 -Chopper weitestgehend eliminiert werden. Die übrigen Neutronen diffundieren eine gewisse Zeit durch den Moderator aus flüssigem Wasserstoff, werden dabei abgebremst und verlassen den Moderator nach einer Zeit t wiederum als thermische Neutronen. Bedingt durch die unterschiedlichen Geschwindigkeiten (proportional zur Wellenlänge) der vom Moderator emittierten Neutronen gibt es eine Zeitabhängigkeit, die sich in einer sehr schnell ansteigenden Verteilung mit exponentiellem Abklingverhalten äußert. Im Gegensatz zu kontinuierlichen Quellen, bei denen der Zeitpunkt $t = 0$ über einen Pulschopper definiert wird, spielt diese Zeitabhängigkeit bei gepulsten Quellen eine besondere Rolle, da sie die Zeitauflösung in Abhängigkeit von der Wellenlänge widerspiegelt.

2.) t_0 -Chopper:

Der t_0 -Chopper soll die schnellen Neutronen des sogenannten „Prompt“-Pulses abfangen. Um dies zu erreichen, muss der t_0 -Chopper mit einer dicken Schicht eines für Neutronen stark absorbierenden Materials ausgekleidet sein. Da der Prompt-Puls unmittelbar nach dem Beschuss des Schwermetall-Targets freigesetzt wird, muss der Chopper so rotieren, dass nur der kurze Zeitraum des Prompt-Pulses herausgefiltert wird, während die für das eigentliche Experiment benötigten Neutronen den Chopper ungehindert passieren können. Die Rotationsgeschwindigkeit muss hierfür der Pulsfrequenz des Linearbeschleunigers oder einem Vielfachen davon entsprechen und mit ihr in Phase sein.

3.) Neutronenleiter:

Um bei hohen Flussraten und homogener Ausleuchtung am Probenort die Auflösung des Gesamtinstruments nicht zu verschlechtern, wurde der Neutronenleiter so ausgelegt, dass die horizontale Divergenz verbessert wird (Schlitzanordnung). Hierfür wurde der Neutronenleiter in drei Teilstücken ausgelegt, die jeweils einen sich zum Probenort hin verjüngenden rechteckigen Querschnitt besitzen. Die seitlichen Oberflächen haben durchgehend die gleiche Beschichtung, während die Beschichtung der oberen und unteren Oberflächen von Teilstück zu Teilstück variiert. Wahlweise können die letzten 5 Meter des dritten Teilstücks gewechselt werden, so dass die seitlichen Oberflächen für Neutronen absorbierend beschichtet sind. Dies führt in Kombination mit einer nachgeschalteten Blende zu einer nochmals verbesserten horizontalen Divergenz und damit einer besseren Auflösung, allerdings bei gleichzeitiger Reduzierung des Neutronenflusses.

4.) Monitor:

Dem Neutronenleiter nachgeschaltet ist ein Monitor, der den Gesamtneutronenfluss während der Messzeit aufnimmt und später genutzt wird, um die Messdaten auf die jeweilige Messzeit zu normalisieren.

5.) Bandchopper:

Über ein System aus drei Bandchoppern, die an unterschiedlichen Positionen entlang des Flugwegs der Neutronen stehen, kann das transmittierte Wellenlängenband und die zugehörige zentrale Wellenlänge eingestellt werden. Dies erfolgt über die Auswahl der zugehörigen Rotationsfrequenzen und Phasenbeziehungen. Die Positionierung der Bandchopper gewährleistet dabei auch, dass es zu keinerlei Pulsüberlapp kommen kann.

6.) Probe:

Für die Probenanordnung gelten prinzipiell die gleichen Überlegungen wie für das POWTEX-Instrument. Da bei POWGEN die Detektoren jedoch hauptsächlich entlang der horizontalen Streuebene angeordnet sind, muss bei der Probengeometrie auch nur auf eine symmetrische Anordnung in dieser Ebene geachtet werden. Daher kommen bei POWGEN zylindrische Probenträger aus dünnwandigem Vanadium zum Einsatz, deren Durchmesser maximal 10 mm und deren Füllhöhe 40 mm betragen, so dass der durch die Schlitzgeometrie des Neutronenleiters erzeugte Leuchtfleck optimal ausgenutzt wird.

7.) Detektor:

Der POWGEN-Detektor basiert auf großen $^6\text{LiF:ZnS:Ag}$ -Scintillationsschirmen, die über ein Netz von sogenannten „Wavelength Shifting Fibers“ (WSF) optisch an Photoelektronenvervielfacher gekoppelt sind. Jede dieser Detektoreinheiten umfasst 154×7 Pixel bei Abmessungen von $770 \times 380 \text{ mm}^2$ (H $\times$ V). Dadurch ergibt sich für jeden Detektorpixel eine ungefähre Größe von $5 \times 54 \text{ mm}^2$. Die Anordnung der einzelnen Detektorelemente ist deutlich komplexer und bedingt größere Blindflächen zwischen den einzelnen Detektorelementen. Zusätzlich wird bei POWGEN wegen der großen Abstände zur Probe auch nur ein Bruchteil der die Probe umgebenden Fläche abgedeckt. Um eine nahezu konstante Auflösung entlang eines Reflexes zu gewährleisten, wurde der Detektor in Form einer logarithmischen Spirale ausgelegt, bei der der Abstand r der einzelnen Detektorelemente von der Rück- zur Vorwärtsstreuung hin größer wird

$$r = A \cdot e^{-B \cdot 2\theta}. \quad (3.46)$$

Der abgedeckte Winkelbereich in 2θ beträgt $17,5^\circ < 2\theta < 150^\circ$, wobei die Anzahl der Detektoreinheiten für die einzelnen Winkelbereiche unterschiedlich ist. In Abbildung 9 ist die Anordnung der einzelnen Detektoreinheiten (im Jahr 2016) noch einmal dargestellt.

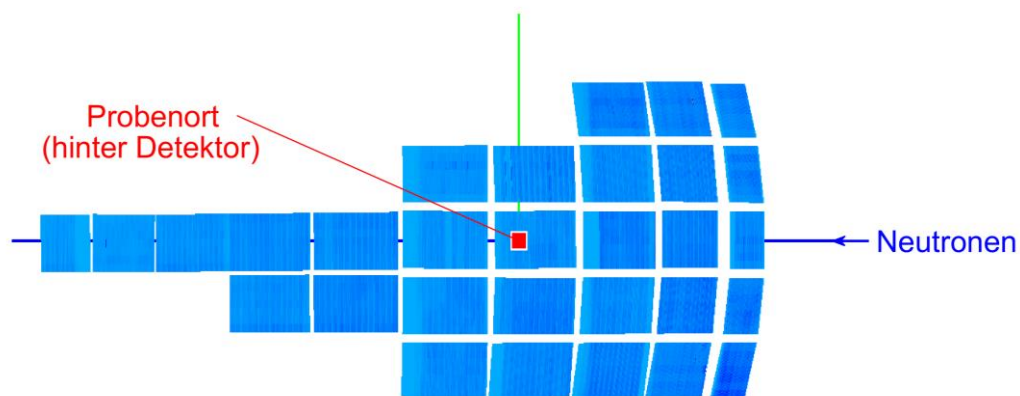


Abbildung 9: Anordnung der Detektoreinheiten am Instrument POWGEN. Neutronen kommen von rechts entlang der blauen Linie. Der linke Bereich entspricht der Vorwärtsstreuung, während der rechte Bereich der Rückwärtsstreuung entspricht.

Durch die unterschiedliche Anzahl an Detektoreinheiten und dem nach links zunehmenden Abstand der Detektoreinheiten von der Probe wird hier im Gegensatz zu POWTEX in Abhängigkeit vom Streuwinkel jeweils ein unterschiedlicher Anteil der Debye-Scherrer-Kegel vermessen. Besonders in den Bereichen der

Vorwärtsstreuung werden somit erheblich weniger Neutronen detektiert und somit eine merklich geringere Zählstatistik erzielt. Dies äußert sich in einem erhöhten Rauschen innerhalb der Diffraktogramme für diese Winkelbereiche. Bei Inbetriebnahme von POWGEN lag die Detektionseffizienz für Neutronen mit einer Wellenlänge von einem Ångström bei etwa 36% (Huq, et al., 2010). Mittlerweile konnte die Detektionseffizienz auf ca. 50% bei 1 Å gesteigert werden.

In Tabelle 2 sind für einen einfacheren Vergleich noch einmal die wesentlichen Parameter beider Flugzeitdiffraktometer gegenübergestellt.

Tabelle 2: Vergleich der wichtigsten Parameter für die beiden Flugzeitdiffraktometer POWTEX und POWGEN.

	POWTEX	POWGEN
Neutronenerzeugung	Forschungskernreaktor	Kurzpuls-Spallationsquelle
Erzeugung des Pulses	Doppelscheiben-Pulschopper	Inhärent über Quelle
(erwarteter) Neutronenfluss am Probenort	$1 \times 10^7 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$2 \times 10^6 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Wellenlängenbereich (variabel)	$\sim 1,0 - 3,8 \text{ Å}$	$\sim 0 - 5,33 \text{ Å}$
Primärer Flugweg	12,218 m	60 m
Sekundärer Flugweg	0,8 – 1,13 m	2,54 – 4,47 m
Raumabdeckung des Detektors	ca. 9 sr	ca. 1,4 sr
Detektoreffizienz bei $\lambda = 1 \text{ Å}$	52%	36%
$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)$ bei $\lambda = 1 \text{ Å}$ und $2\theta = 90^\circ$	$5,7 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$
$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)$ bei $\lambda = 1 \text{ Å}$ und $2\theta = 145^\circ$	$2,3 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$

Zusammen mit der höheren Raumwinkelabdeckung und des höheren Gesamtneutronenflusses werden am Instrument POWTEX schnellere Messungen und damit ein höherer Probendurchsatz bei einer mittleren Auflösung ermöglicht. Durch die spezielle Anpassung des Detektors am Instrument POWGEN kann dort eine bessere Auflösung erreicht werden, allerdings bei geringeren Zählraten. An beiden Instrumenten werden alle detektierten Neutronen hinsichtlich ihres Detektionsortes im Detektor und ihrer Flugzeit (Zeitdauer von dem Ort der Pulserzeugung bis zur Detektion) erfasst. Während

einer einzelnen Messung werden bis zu mehreren hundert Millionen solcher Neutronenereignisse registriert. Dies kann zu Dateigrößen von mehreren Gigabyte führen.

Die weitere Verarbeitung solcher Datensätze wird in den folgenden Kapiteln beschrieben. Dabei wird – ausgehend von der Vorgehensweise zur Generierung eindimensionaler Datensätze – die Erweiterung der grundlegenden Konzepte auf eine mehrdimensionale Auswerte-Methodik vorgestellt.

4. Methodik der Datenerfassung und -verarbeitung

Nachdem in den vorangehenden Kapiteln die physikalischen Grundlagen der Beugung mit Neutronen sowie die zur Erstellung dieser Arbeit genutzten Geräte ausführlich besprochen wurden, wird in den folgenden Abschnitten die simultane winkel- und wellenlängen-dispersive Auswertung ausgearbeitet. Eine besondere Bedeutung liegt dabei auf dem Wort „simultan“, da die an den beiden vorgestellten Geräten gemessenen Daten-sätze zunächst in mehrdimensionaler Form anfallen. Jedes einzelne Neutronenereignis, das am Detektor registriert wird, wird mit seiner Flugzeit sowie den x -, y - und z -Koordinaten des registrierenden Detektorpixels abgespeichert. Die kartesischen Koordinaten können über einfache geometrische Beziehungen in den Streuwinkel 2θ , den Azimut φ und den Abstand des Detektorpixels zur Probe umgerechnet werden. Da heutige Auswerteprogramme die Daten jedoch nur in eindimensionaler Form – zumeist mit der Intensität als Funktion des Streuwinkels oder der Flugzeit – verarbeiten können, müssen die ursprünglich mehrdimensionalen Daten bisher in aufwendiger Art und Weise auf dieses Format umgerechnet werden. Ein entsprechendes eindimensionales Diffraktogramm ist für eine am Instrument POWGEN vermessene Diamant-Probe in Abbildung 10 zu sehen.

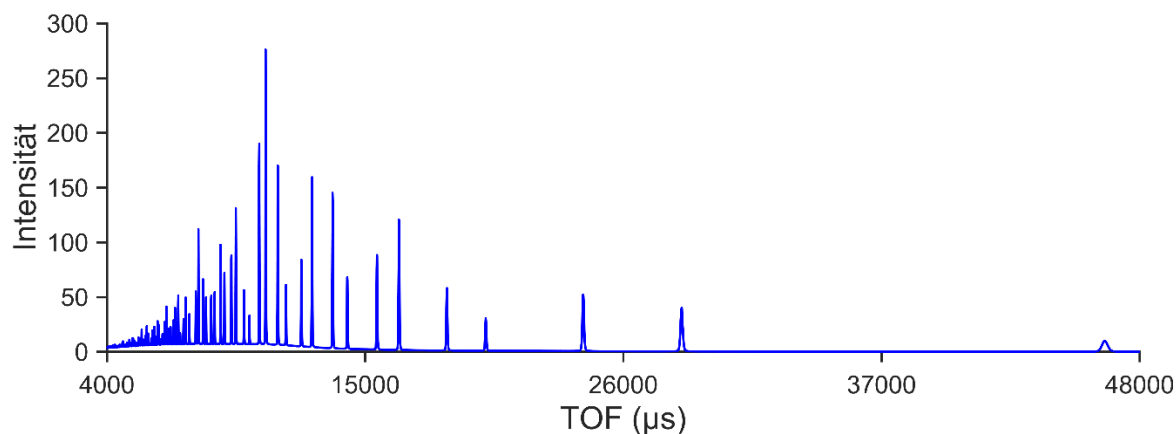


Abbildung 10: Eindimensionales (reduziertes) Diffraktogramm einer am Instrument POWGEN vermessenen Diamant-Probe mit der Intensität als Funktion der Flugzeit TOF.

Diese „Reduktion“ der Daten („*diffraction focussing*“) kann allerdings nur dann ohne große Verfälschungen oder Verluste durchgeführt werden, wenn das Gesamtkonzept des Instrumentes daraufhin ausgelegt wurde. Für POWGEN ist durch die Anordnung der einzelnen Detektorelemente in Form einer logarithmischen Spirale die winkelabhängige Auflösung in bestmöglicher Form an die zeitabhängige Auflösung angepasst worden. So

soll für jeden Reflex eine konstante Auflösung – und damit auch eine konstante Reflexbreite – entlang des sinusoidalen Verlaufs im zweidimensionalen Beugungsmuster erreicht werden. Auch wenn dies für das Instrument POWGEN nicht hundertprozentig gelungen ist, so werden die durch Integration über unterschiedliche Auflösungsbereiche entstehenden Effekte minimiert.

Bei POWTEX hingegen wurde durch die Auslegung des Detektors in Form eines Zylinders eine kostengünstige und äußerst effiziente Möglichkeit geschaffen, eine hohe Raumabdeckung zu realisieren. Diesem Vorteil gegenüber steht jedoch eine stärker variierende Auflösungsfunktion, wodurch bei der Integration entlang eines Reflexes Bereiche mit zum Teil stark unterschiedlichen Reflexbreiten aufsummiert werden. Aus diesem Grund erhält man am Instrument POWTEX bei der Datenreduktion mehrdimensionaler Datensätze in eindimensionale Diffraktogramme schlussendlich sehr komplexe sowie stark variierende Reflexformen. Eine mehrdimensionale Auswertemethodik ist daher unabdinglich für eine realitätstreue und unverfälschte Analyse der am Instrument POWTEX anfallenden Datensätze. Am Beispiel der auch für die Erstellung des eindimensionalen Diffraktogramms in Abbildung 10 genutzten Daten einer Diamant-Probe ist ein derartiges zweidimensionales Diffraktogramm in Abbildung 11 gezeigt.

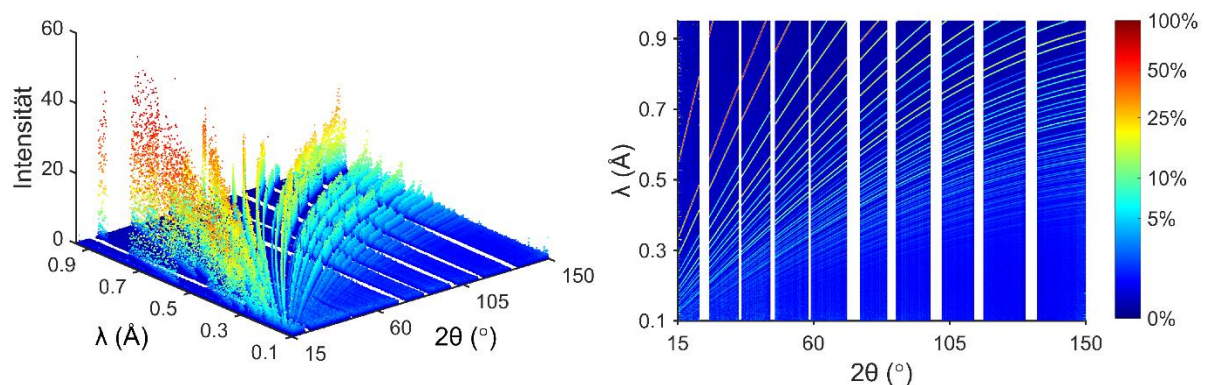


Abbildung 11: Zweidimensionales Diffraktogramm einer am Instrument POWGEN vermessenen Diamant-Probe mit Intensität als Funktion des Streuwinkels 2θ und der Wellenlänge λ .

Im rechten Teil der Abbildung kann man den sinusoidalen Verlauf der einzelnen Reflexe erkennen, während man im linken Teil eine Intensitätszunahme zu höheren Winkeln/Wellenlängen hin erkennen kann. Dies liegt an der in gleicher Weise abnehmenden Reflexbreite, aus der sich für den Erhalt der integrierten Intensität (Fläche unter dem Reflex) eine Zunahme der Maximalintensität ableitet.

Da sich POWTEX derzeit noch in der Inbetriebnahme befindet, konnten bisher keine Neutronenbeugungsexperimente an diesem Instrument durchgeführt werden. Aus oben genannten Gründen ist es jedoch unerlässlich, bereits möglichst frühzeitig Datensätze – wie sie auch mit dem späteren Instrument aufgenommen werden – zu analysieren. Zu diesem Zweck wurden mit Hilfe des Programmpakets VITESS [Virtual Instrumentation Tool for the ESS, (Lieutenant, et al., 2014)] simulierte Beugungsdiffraktogramme für POWTEX berechnet. Gleichzeitig ist es unerlässlich, die gewonnenen Erkenntnisse an realen Datensätzen zu verifizieren. Hierzu wurden am Instrument POWGEN Messungen an unterschiedlichen Substanzen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen durch mehrdimensionale Auswerte-Methodik werden mit den Ergebnissen der standardmäßigen eindimensionalen Auswertung anhand des Programms FullProf verglichen. Nach einer kurzen Beschreibung der Datengewinnung und -verarbeitung wird auf die Parametrisierung instrumentspezifischer Eigenschaften im winkel- und wellenlängendispersiven Fall eingegangen, um abschließend die Ergebnisse von Rietveld-Verfeinerungen winkel- und wellenlängendispersiver Datensätze vorzustellen. Dabei wird auf Inhalte aus vorangegangenen Kapiteln zurückgegriffen, insbesondere auf die Grundlagen der Rietveld-Methode aus Kapitel 3.2 und die vorgestellten Instrumentparameter aus Kapitel 3.3.

4.1. Simulation von Diffraktogrammen

Um möglichst frühzeitig auch Diffraktogramme auswerten zu können, wie sie später am POWTEX-Instrument erwartet werden, wurde das Programm-Paket VITESS zur Generierung möglichst realitätsgetreuer Diffraktionsdaten genutzt. Hierbei handelt es sich um ein Simulations-Werkzeug für Neutronenstreuinstrumente, das ursprünglich bei der Auslegung von Instrumenten an der *European Spallation Source* (ESS) helfen sollte. Mittlerweile kann es aber auch für viele andere gepulste und kontinuierliche Quellen genutzt werden. So auch für die Simulation von Instrumenten am FRM II.

Zunächst werden in einem Modul zur Abbildung der Neutronenquelle einzelne Trajektorien – die ein Neutronenbündel mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit (entspricht der Intensität) darstellen – nach den Charakteristika der ausgewählten Neutronenquelle generiert. Die Anzahl der zu generierenden Trajektorien kann vom Anwender frei gewählt werden und betrug für die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse

1.5×10^{12} . Neben einer eindeutigen Kennzeichnung bekommt jede Trajektorie dabei zu Beginn der Simulation gewisse Eigenschaften per Zufallsgenerator zugewiesen. Dazu gehören die Startposition in kartesischen Koordinaten, eine Startzeit, einen Spin, einen Richtungsvektor sowie eine Wellenlänge, aus der sich über das zur verwendeten Neutronenquelle gehörige Wellenlängenspektrum die Anfangswahrscheinlichkeit ableitet. Von der Quelle aus breiten sich die einzelnen Trajektorien dann mit der Zeit t entsprechend ihres Richtungsvektors und ihrer Geschwindigkeit aus. Sobald eine Trajektorie mit einer anderen Komponente des Instruments interagiert werden – basierend auf den physikalischen Prinzipien der jeweiligen Wechselwirkung – einzelne Eigenschaften des Neutrons geändert. Trifft das Neutron z. B. auf eine reflektierende Oberfläche (z. B. im Neutronenleiter), dann wird der Richtungsvektor entsprechend des Reflexionsgesetzes geändert und die Wahrscheinlichkeit abhängig vom Reflexionsgrad angepasst. Um die später mit dem realen Instrument erhaltenen Diffraktogramme möglichst gut abzubilden, müssen die einzelnen Komponenten des Instruments daher so realitätsnah wie möglich in VITESS hinterlegt werden. Hierzu zählen vor allem der Neutronenleiter, die Chopper (Band-, Puls- und Überlapp-Chopper), die Probe und der Detektor. Die im Rahmen dieser Arbeit genutzten Module waren bereits zu Beginn dieser Arbeit in VITESS hinterlegt und wurden in unveränderter Form übernommen.

Sind alle Komponenten hinsichtlich ihrer Geometrie und physikalischen Eigenschaften hinreichend genau definiert, so erhält man nach Durchgang durch das Instrument und nach Beugung an der Probe eine Schar von Neutronentrajektorien, die hinreichend genau die real zu erwartenden Datensätze widerspiegeln. Zur Simulation der Beugung an der Probe wurden Strukturdateien eingelesen, die für jeden Reflex den zugehörigen Netzebenenabstand d , den hkl -Wert, die Multiplizität und das Quadrat des Struktur-faktors enthielten (siehe Anhänge D bis F). Diese wurden anhand einer Rietveld-Verfeinerung oder Simulation eindimensionaler Daten mit dem Programm FullProf erzeugt. Die jeweiligen Parameter der einzelnen Trajektorien werden nach Auftreffen auf dem Detektor abgespeichert. Bei gleichbleibender Anordnung der einzelnen Komponenten wurden so Datensätze generiert, bei denen als Proben Diamant (Bragg, et al., 1913), Natrium-Aluminium-Calcium-Fluorid ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$, NAC) (Courbion, et al., 1988) und zum anderen Kupfercarbodiimid (CuNCN) (Liu, et al., 2005) gewählt wurden. Ersteres besitzt eine relativ einfache kubische Struktur und ergibt daher Diffraktogramme mit wenigen, gut separierten Reflexen. Dies erleichtert die spätere Auswertung in Bezug auf

die mehrdimensionale Auswerte-Methodik. NAC ist als Standard für die Kalibrierung eines Instrumentes weit verbreitet, und Datensätze einer NAC-Probe sind daher einfach zu bekommen. CuNCN wurde gewählt, da auch hier Datensätze einer am Instrument POWGEN vermessenen Probe vorhanden sind. Zusätzlich wurde zu Kalibrations- und Korrekturzwecken ein weiterer Datensatz mit Vanadium als Probe simuliert. Die anfallenden Daten sind – wie bereits weiter oben erwähnt – zunächst in Form einzelner Neutronenereignisse vorhanden und müssen für die weitere Auswertung aufbereitet werden.

4.2. Neutronenmessungen

Im Gegensatz zu Röntgenbeugungsexperimenten sind Messungen mit Neutronen nur an wenigen nationalen und internationalen Großforschungseinrichtungen möglich und müssen daher weit im voraus geplant und beantragt werden. Im Rahmen dieser Promotion wurden Messungen an verschiedenen Instrumenten durchgeführt, wobei die im weiteren Verlauf gezeigten Ergebnisse ausschließlich auf Messungen am Instrument POWGEN basieren. Daher beschränken sich die Ausführungen zur experimentellen Durchführung auf vier am Instrument POWGEN durchgeführte Messungen, nämlich Diamant, NAC, CuNCN und Rubidium-Guanidinat $\text{Rb}(\text{CN}_3\text{H}_4)$.

4.2.1 Messungen an Diamant

Eine standardisierte Diamantprobe wurde von einem der Instrumentverantwortlichen des POWGEN-Instruments vermessen und dankenswerterweise für die Auswertung mittels mehrdimensionaler Auswerte-Methodik zur Verfügung gestellt. Polykristallines Diamantpulver wurde in einem 6 mm messenden Probenröhrchen aus Vanadium über einen Zeitraum von 6,5 h bei einer Temperatur von $T = 300 \text{ K}$ vermessen. Das verwendete Wellenlängenband betrug $0,05 \text{ \AA} < \lambda < 1,05 \text{ \AA}$. Dies entspricht bei einem durch die Detektorelemente abgedeckten Winkelbereich von $20\text{--}150^\circ$ in etwa einem d -Bereich von $0,026 \text{ \AA} < d < 3,02 \text{ \AA}$. Über den gesamten Parameterraum wurden innerhalb der 6,5 Stunden Messzeit ca. 150 Millionen Neutronenereignisse registriert und abgespeichert. Zu Kalibrations- und Korrekturzwecken werden zusätzlich zur eigentlichen Probenmessung noch Messungen an einem Vanadium-Stab mit ebenfalls 6 mm Durchmesser und des leeren Probenröhrchens benötigt. Die Messzeit betrug 4,2 Stunden für die Vanadium-Messung und 0,9 Stunden für die Messung am leeren Probenröhrchen. Diese

müssen zu Beginn eines jeden Messzeitzyklus einmalig aufgenommen werden und wurden freundlicherweise ebenfalls zur Verfügung gestellt. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Dateien stammen aus dem Messzeitzyklus 2014B (zweite Jahreshälfte 2014).

4.2.2 Messungen an Natrium-Calcium-Aluminium-Fluorid

Die Vermessung des Standards einer NAC-Probe gehört zur Standardprozedur vor jedem Messzeitzyklus. Anhand der Auswertung der von dieser Probe aufgenommenen Pulverdiffraktogramme wird eine instrumentspezifische Parameterdatei (IRF-Datei) erstellt, die für die spätere Auswertung der Daten mittels Rietveld-Verfeinerung benötigt wird. Für die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse wurden die Datensätze des Messzeitzyklus 2016A verwendet. Polykristallines Pulver einer solchen NAC-Probe wurde in einem Probenröhrchen aus Vanadium mit einem Durchmesser von 6 mm über einen Zeitraum von vier Stunden bei einer Temperatur von $T = 300 \text{ K}$ vermessen. Die Probe wurde unter Nutzung von vier unterschiedlichen Wellenlängenbändern vermessen, wodurch ein Wellenlängenbereich von $0,533 \text{ \AA} < \lambda < 5,33 \text{ \AA}$ abgedeckt wird. Dies entspricht bei einem durch die Detektorelemente abgedeckten Winkelbereich von $20\text{--}150^\circ$ in etwa einem d -Bereich von $0,26 \text{ \AA} < d < 15,3 \text{ \AA}$. Über den gesamten Parameterraum wurden innerhalb der zwölfstündigen Messzeit ca. 85 Millionen Neutronenereignisse registriert und abgespeichert. Zu Kalibrations- und Korrekturzwecken werden auch hier – zusätzlich zur eigentlichen Probenmessung – noch Messungen an einem Vanadium-Stab mit einem Durchmesser von ebenfalls 6 mm und des leeren Probenröhrchens für jedes Wellenlängenband benötigt. Die Messzeit hierfür betrug zwischen 1,0 und 5,5 Stunden (je nach Wellenlängenband und Probe).

4.2.3 Messungen an Kupfercarbodiimid

Die für die Messungen am CuNCN benötigte Probe wurde dankenswerterweise von Frau Hannah Sawinski zur Verfügung gestellt. Analog zur Messung der Diamantprobe wurde auch hier ein Vanadium-Röhrchen mit einem Durchmesser von 6 mm verwendet. Es wurden Messungen mit zwei unterschiedlichen Wellenlängenbändern ($0,533 \text{ \AA} < \lambda < 1,599 \text{ \AA}$ und $2,132 \text{ \AA} < \lambda < 3,198 \text{ \AA}$) bei einer Temperatur von $T = 17,1 \text{ K}$ durchgeführt. Dies entspricht bei einem abgedeckten Winkelbereich von $20\text{--}150^\circ$ in etwa einem d -Bereich von $0,276 \text{ \AA} < d < 9,208 \text{ \AA}$. Die Messzeit betrug für das erste Wellenlängenband circa 7,5 h. Die Anzahl der detektierten Neutronen betrug bei dieser Messung in etwa

55 Millionen. Mit dem zweiten Wellenlängenband wurden ungefähr 20 Millionen Neutronen bei einer Messzeit von ca. 1 h registriert. Die für diesen Messzeitzyklus (2012A) benötigten Korrekturdateien waren auch hier bereits zu Beginn des Zyklus durch die Instrumentverantwortlichen aufgenommen worden und wurden allen Nutzern frei zur Verfügung gestellt.

4.2.4 Messungen an Rubidium-Guanidinat

Bei Rubidium-Guanidinat $\text{Rb}(\text{CN}_3\text{H}_4)$ handelt es sich um das erste, vollständig charakterisierte Alkalimetall-Guanidinat (Hoepfner, et al., 2011). Rubidium ist darin einfach positiv geladen und geht eine Verbindung mit einer einfach deprotonierten Guanidinat-Einheit ein. Die Synthese erfolgte mittels einer neuen Eintopfreaktion, bei der äquivalente Mengen elementaren Rubidiums und Guanidins in einem Stahlautoklaven vorgelegt wurden. Nachdem der Autoklav über einen längeren Zeitraum evakuiert worden war, wurde ein Überschuss an gasförmigem Ammoniak (99,999 %) einkondensiert. Die eigentliche Reaktion verläuft innerhalb des Autoklaven bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von einem Tag. Für die Messungen wurden vier Ansätze mit jeweils 342 mg (4 mmol) Rubidium, 236 mg (4 mmol) CN_3H_5 und 3,5 mL (140 mmol) NH_3 kombiniert, nachdem sie auf Phasenreinheit überprüft wurden. Insgesamt wurden so 1,3 g phasenreines Rubidium-Guanidinat als farbloses Pulver erhalten. Da es sich um eine luftempfindliche und schnell hydrolysierbare Substanz handelt, muss beim Umgang mit RbCN_3H_4 unter Ausschluss von Luft und Wasser gearbeitet werden. Analog zu den vorherigen Messungen wurde ein Vanadium-Röhrchen mit einem Durchmesser von 6 mm verwendet. Die Probe wurde mit zwei verschiedenen Wellenlängenbändern vermessen. Das erste Wellenlängenband betrug $0,533 \text{ \AA} < \lambda < 1,599 \text{ \AA}$. Das zweite Wellenlängenband betrug $2,132 \text{ \AA} < \lambda < 3,198 \text{ \AA}$. Insgesamt wird so durch beide Messungen bei einem nutzbaren Winkelbereich von $20\text{--}150^\circ$ in etwa ein d -Bereich von $0,276 \text{ \AA} < d < 9,208 \text{ \AA}$ abgedeckt. Hierdurch werden alle Reflexe aufgenommen und der Bereich kleiner d -Wert – der für die Analyse der thermischen Schwingungen besonders interessant ist – in guter Qualität vermessen. Der Messzeitraum, über den die Neutronen detektiert wurden, betrug in diesem Fall circa 9,2 h für das erste und 3,6 h für das zweite Wellenlängenband, jeweils bei einer Temperatur von $T = 12 \text{ K}$. Durch die unterschiedlichen Messzeiten wurde für beide Wellenlängenbänder eine annähernd gleiche Statistik erreicht. Die Anzahl der detektierten Neutronen betrug bei diesen Messungen in etwa 540 Millionen, bzw. 220 Millionen. Die für diesen Messzeitzyklus (2011B) benötigten

Korrekturdateien waren auch hier bereits zu Beginn des Zyklus durch die Instrumentverantwortlichen aufgenommen worden und wurden allen Nutzern frei zur Verfügung gestellt.

4.3. Aufbereiten der Datensätze

Nach Durchführung einer Messung liegen die Messdaten in der Regel zunächst in Form einzelner Neutronenereignisse vor, die im wesentlichen aus ihrem Detektionsort und ihrer Detektionszeit bestehen. Derartige „*Event*“-Daten sind für die Auswertung mittels mehrdimensionaler Rietveld-Methodik vorteilhaft, da sie in ihrer ursprünglichen Form vorliegen und nach Belieben an die Bedürfnisse der Auswertelgorithmen angepasst werden können. Die Anzahl der in den Event-Daten hinterlegten Neutronenereignisse variiert mit der Messzeit und dem Streuvermögen (abhängig von den Streuquerschnitten der Atome) der untersuchten Substanzen und liegt typischerweise im Bereich zwischen 50 und 200 Millionen. Zusätzlich werden während jeder Messung zahlreiche Betriebsparameter – sowohl der Spallationsquelle als auch der einzelnen Komponenten des Instrumentes – zeitabhängig erfasst und in einer „Log“-Datei gespeichert. Die für die spätere Korrektur der Daten relevanten Parameter sind z. B. Leistungsschwankungen der Spallationsquelle, der akkumulierte Gesamtneutronenfluss und die Temperatur der Probenumgebung. In den folgenden Unterkapiteln werden die einzelnen Schritte zur Generierung, Korrektur und Normalisierung der gemessenen Daten exemplarisch anhand der Vorgehensweise am Instrument POWGEN vorgestellt. Bis auf die in Abschnitt 4.3.6 (Binning, Seite 49) und Abschnitt 4.38 (Normalisierung, Seite 54) durchgeführten Umrechnungen wurden für alle weiteren Korrekturen die bereits im Programm MANTID (MANTID, 2016) vorhandenen Routinen genutzt, welches an vielen Neutronenquellen für die Weiterverarbeitung der aufgenommenen Daten verwendet wird. Das eigentliche Binning der zweidimensionalen Daten (Abschnitt 4.3.6, Seite 49) erfolgte dann unter Nutzung selbstgeschriebener Skripte und Funktionen im Programm MATLAB (MATLAB, 2016).

4.3.1 Entfernung des *Prompt-Pulses*

Neutronen aus dem Prompt-Puls, die nicht durch den t_0 -Chopper eliminiert wurden, müssen an dieser Stelle nachträglich herausgefiltert werden. Hierzu werden diejenigen Neutronen, die innerhalb der ersten 50 μ s eines jedes Pulses am Detektor ankommen, aus

dem Datensatz entfernt. Das Zeitfenster hängt im wesentlichen von der Repetitionsrate der Spallationsquelle ab und ist unabhängig vom verwendeten Wellenlängenband.

4.3.2 Entfernung unzulässiger Ereignisse

Ereignisse, die zu Zeiten detektiert wurden, in denen die Spallationsquelle entweder keine Protonen lieferte (und damit auch keine Neutronen erzeugte) oder in denen die Spallationsquelle unterhalb einer bestimmten Leistungsgrenze arbeitete, werden ebenfalls verworfen. Die Auswahl erfolgt über einen im Log-File aufgezeichneten Parameter, der die Anzahl der generierten Protonen jedes Pulses aufzeichnet. Weist ein Puls eine Abweichung von mehr als 5% vom Mittelwert des aufgezeichneten Protonenflusses auf, so werden die zu diesem Puls zugehörigen Ereignisse gelöscht.

4.3.3 Entfernung von schlecht aufgelösten Bereichen

Am Gerät POWGEN befand sich im Bereich kleiner Streuwinkel und kleiner Wellenlängen ein Bereich mit schlechter Auflösung. Dies lag insbesondere an der inhomogenen Detektorabdeckung und führte dazu, dass dieser Bereich wegen seiner ungenügenden Zählstatistik aus dem Datensatz entfernt werden musste. Durch eine im Jahr 2013 erfolgte Aufstockung des Detektors um zusätzliche Detektorelemente ist für Datensätze, die nach diesem Zeitpunkt aufgenommen wurden, eine solche Korrektur nicht mehr nötig. In Zusammenhang mit dieser Arbeit wurde eine solche Korrektur daher nur bei den Datensätzen von CuNCN und Rb(CN₃H₄) durchgeführt.

4.3.4 Maskierung defekter Detektorelemente

Einige Detektorpixel können aufgrund der hohen Beanspruchung defekt sein oder mussten wegen fehlerhafter Funktionsweise abgeschaltet werden. Solche Detektorpixel wurden zu Beginn des Messzeitzyklus identifiziert und in einer Kalibrierungsdatei als nicht nutzbar markiert. Alle Ereignisse aus solchen Detektorpixeln bleiben bei der weiteren Datenaufarbeitung unberücksichtigt.

4.3.5 Kalibrierung der Detektorelemente

Da die Präzision bei der Positionierung aller Komponenten limitiert ist, weist jeder einzelne Detektorpixel bezüglich der Netzebenenabstände d der Probe Abweichungen auf. Dieser d -Offset wird zu Anfang jedes Messzeitzyklus anhand einer Standardprobe bestimmt. An POWGEN wird diese Kalibrierung üblicherweise mit einer Probe aus polykristallinem pulverförmigen Diamant durchgeführt.

4.3.6 Datenreduktion

Die von störenden oder fehlerhaften Neutronenereignissen bereinigten Datensätze bestehen an dieser Stelle immer noch aus einer Vielzahl an Einzelereignissen, die mit ihrem jeweiligen Detektionsort (2θ) und ihrer Flugzeit (TOF) hinterlegt sind. Diese müssen für eine weitere Auswertung (z. B. nach der Rietveld-Methode) in geeigneter Art und Weise zusammengefasst werden (Peterson, et al., 2015). Es wird daher zunächst ein sogenanntes *Binning* durchgeführt, das im folgenden kurz beschrieben werden soll.

Für den eindimensionalen Fall wird am Instrument POWGEN aus dem Streuwinkel und der Flugzeit zunächst für jedes Neutronenereignis der zugehörige d -Wert nach Gleichung (4.1) berechnet

$$d = \frac{h_P \cdot \text{TOF}}{2 \cdot m_N \cdot L_{\text{ges}} \cdot \sin \theta} \quad (4.1)$$

Hierbei ist h_P das Plancksche Wirkungsquantum, TOF die Flugzeit, m_N die Masse des Neutrons, L_{ges} der Gesamtflugweg und θ der (halbe) Streuwinkel. Anschließend werden die Neutronen entsprechend ihres d -Wertes der Größe nach aufsteigend in Intervalle – sogenannte *Bins* – eingeteilt. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 12 veranschaulicht.

Die Abfolge der Grenzen der jeweiligen Bins können dabei linear (wie in untenstehender Abbildung gezeigt), aber auch beliebig anders (z. B. logarithmisch) gewählt werden.

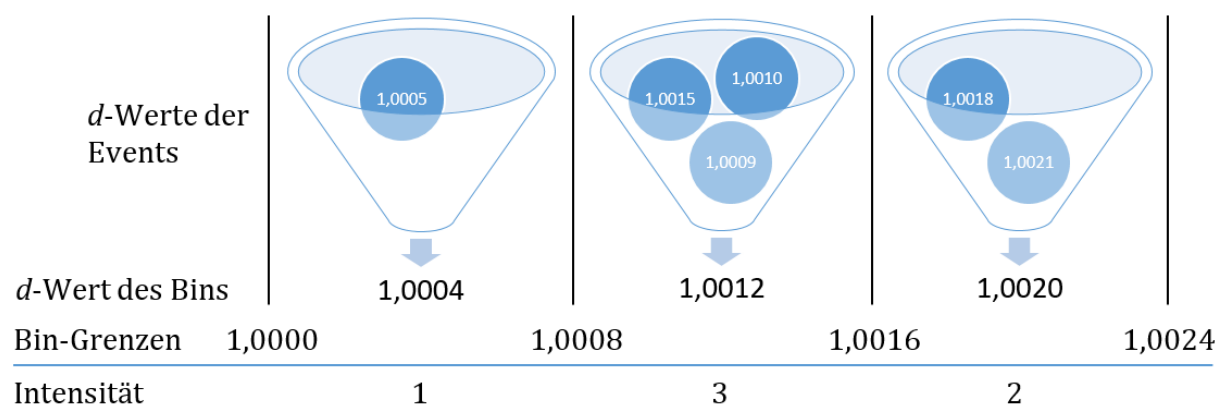


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Binning-Prozesses.

Beispielhaft soll letztere Vorgehensweise anhand der Generierung der eindimensionalen Diffraktogramme am Instrument POWGEN gezeigt werden. Hier wird für die Datenreduktion ein quasi-logarithmisches Binning genommen, bei dem sich jeder nachfolgende Grenzwert eines Bins aus dem vorherigen über Gleichung (4.2) berechnet.

$$d_{i+1} = d_i \cdot (1 + \Delta). \quad (4.2)$$

Die Rate Δ kann frei gewählt werden und bestimmt die Bin-Größe und damit auch die Gesamtzahl der innerhalb eines vorgegebenen Intervalls zu generierenden Bins ($\equiv$ Anzahl der Datenpunkte im erzeugten Diffraktogramm). Der Startwert d_0 dieses Intervalls ergibt sich dabei aus dem minimalen d -Wert aller Neutronenereignisse. Ausgehend von diesem Minimalwert werden so lange neue Grenzwerte ($d_1, d_2, d_3, \dots, d_n$) berechnet, bis ein vorgegebener Maximalwert erreicht ist. Der Mittelwert der beiden Grenzen eines jeden Bins ergibt den neuen Repräsentationswert. Hierbei kann entweder der arithmetische (lineare Abfolge der Bingrenzen) oder der geometrische Mittelwert (logarithmische Abfolge der Bingrenzen) genommen werden. Sind die Grenzwerte berechnet, werden alle Neutronenereignisse, deren d -Wert in die Grenzen $d_i \leq d_{\text{Neutron}} < d_{i+1}$ fällt, aufsummiert. Die so erhaltene Gesamtzahl an Neutronenereignissen entspricht der Intensität und wird nun dem vorher ermittelten Repräsentationswert des jeweiligen Bins zugeordnet.

Die größten Nachteile dieser Datenreduktion von ursprünglich mehrdimensionalen Datensätzen soll anhand von Abbildung 13 verdeutlicht werden, in der ein für das Instrument POWTEX simulierter Reflexverlauf im zweidimensionalen Fall zusammen mit einzelnen Schnitten sowie der reduzierten (eindimensionalen) Form zu sehen ist. Als zweite Koordinate für die zweidimensionale Darstellung wurde eine neue Variable $d_{\perp}$ genutzt, deren genaue Bedeutung und Herleitung in Kapitel 5.1 (Seite 62) erklärt wird. Gezeigt wird, dass bei der Integration entlang eines beliebigen d -Wertes (weiße Linien) Bereiche mit unterschiedlichem Auflösungsvermögen vermischt werden. Besonders deutlich wird dies anhand der rechten Darstellung in Abbildung 13. Bei hohen $d_{\perp}$ -Werten (Kurve 3, rot) weist der Reflex eine deutlich geringere Reflexbreite auf als bei kleinen $d_{\perp}$ -Werten (Kurve 1, blau). Der aus dem Binning-Prozess hervorgegangene Reflexverlauf (Kurve 4, schwarz) hat eine Reflexbreite, die vornehmlich durch Anteile mit hoher Auflösung (geringer Reflexbreite) und dafür hoher Intensität bestimmt ist, weist aber eine deutlich abweichende Profilform auf.

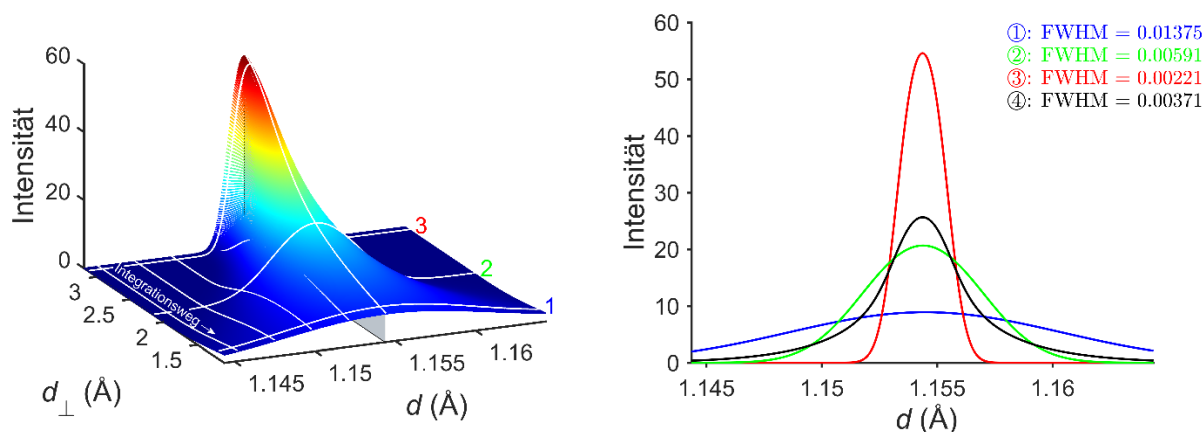


Abbildung 13: Links: Zweidimensionale Darstellung des erwarteten Reflexverlaufs für einen Reflex mit $d = 1,1544$ Å am Instrument POWTEX. Rechts: Ausgewählte Schnittkurven durch den zweidimensionalen Reflex zusammen mit dem Intensitätsverlauf der (integrierten) reduzierten eindimensionalen Form (schwarzer Linienverlauf).

Während die einzelnen Schnittkurven noch annähernd gaußförmige Verteilungen besitzen, zeichnet sich die nach durchgeführtem Binning erhaltene Kurve durch einen hohen Lorentz-Anteil aus. Dies führt zu erheblichen Komplikationen bei einer späteren Auswertung eindimensionaler Diffraktogramme derartiger Datensätze, da sich Einflüsse des Daten-Binning auf die Reflexbreite- und form über das gesamte eindimensionale Diffraktogramm ändern. Dies soll noch einmal anhand von Abbildung 14 verdeutlicht werden.

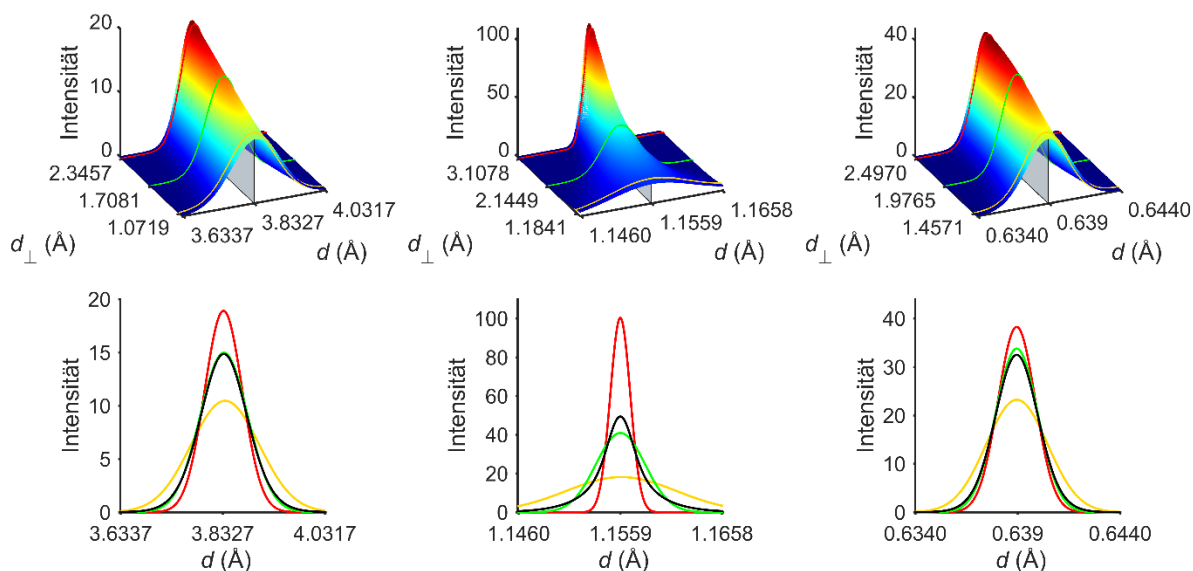


Abbildung 14: Oben: Intensitäts- und Profilverlauf von drei Reflexen bei unterschiedlichen d -Werten. Farbige Kurven kennzeichnen die jeweiligen Schnittverläufe zur Erstellung der im unteren Teil abgebildeten Kurven. Unten: Reflexbreite an unterschiedlichen Positionen entlang der ausgewählten Reflexe im Vergleich zur Reflexbreite des aufsummierten eindimensionalen Reflexes (schwarze Kurve).

Sowohl der Reflex bei hohem d -Wert (vertikaler Verlauf im zweidimensionalen Diffraktogramm) als auch der Reflex bei kleinem d -Wert (horizontaler Verlauf im zweidimensionalen Diffraktogramm) zeigen nur geringe Änderungen der Halbwertsbreite und könnten daher vermutlich aufsummiert verwendet werden, ohne größere Abweichungen hinsichtlich der Reflexbreite oder Profilform hinnehmen zu müssen. Demgegenüber zeigt der Reflex bei mittlerem d -Wert eine ausgeprägte Abhängigkeit der Reflexbreite in Abhängigkeit vom Ort der Schnittkurve. Dies liegt daran, dass ein solcher Reflex einen weiten 2θ - und λ -Bereich überstreicht und daher Regionen mit ganz unterschiedlichem Auflösungsvermögen durchläuft. Hierdurch entstehen komplexe Profilverläufe, die eine Verfeinerung eindimensionaler Daten deutlich erschweren. Dies ist daher einer der Hauptmotivationsgründe für die Entwicklung einer zugleich winkel- und wellenlängendispersiven Rietveld-Methodik.

Um diese auszuarbeiten, werden Datensätze benötigt, bei denen die Intensität von zwei Laufvariablen abhängt, z. B. vom Streuwinkel 2θ und von der Wellenlänge λ . Die ursprünglich Event-basierten Daten müssen daher analog der im vorangegangenen Abschnitt gezeigten Vorgehensweise entlang zweier Variablen gebinnt werden. Da nun die gleiche Anzahl an detektierten Neutronen auf deutlich mehr Datenpunkte (Bins) verteilt wird, ist der resultierende Datensatz durch ein merklich höheres Rauschen pro Bin gekennzeichnet. Es sollte erwähnt werden, dass die Gesamtstatistik des vermessenen Datensatzes erhalten bleibt. Die Gesamtzahl der Datenpunkte hängt auch hier von dem verwendeten Binning-Schema ab und bewegt sich bei den im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Datensätzen zwischen wenigen Tausend und mehreren Millionen Datenpunkten. Die möglichen Binning-Schemata im zweidimensionalen Fall sowie deren Einfluss auf die Eigenschaften des entstehenden Diffraktogramms werden detailliert in Kapitel 5.2 (Seite 69) untersucht.

4.3.7 Eindimensionale Datensätze für die Verwendung in Rietveld-Programmen

Wie bereits in den beiden vorherigen Kapiteln ausgeführt wurde, entstehen für den eindimensionalen Fall nach der Histogrammierung Datensätze, bei denen die Intensität I als Funktion des Netzebenenabstandes d hinterlegt ist. Alle gängigen Software-Pakete zur Rietveld-Verfeinerung erwarten jedoch für die Auswertung von Diffraktogrammen, die an Flugzeit-Diffraktometern gemessen wurden, Datensätze, bei denen die Intensität als Funktion der Flugzeit hinterlegt ist. Daher müssen die d -Repräsentationswerte der einzelnen Bins wieder in die Flugzeit umgerechnet werden. Durch die vorherige

Datenreduktion ist jedoch der Zusammenhang zwischen den Flugzeiten und dem Detektionswinkel jedes einzelnen Ereignisses komplett verloren gegangen, da bei Durchführung des Binning entlang der Variablen d Daten aus unterschiedlichen 2θ - und λ -Bereichen zusammengefasst wurden. Man behilft sich in diesem Fall, indem man Gleichung (4.1) von Seite 49 nach TOF auflöst und für θ einen willkürlichen, konstanten Winkel (bei POWGEN wird hierfür $2\theta = 90^\circ$ gewählt) einsetzt. Diese Notlösung ergibt für das Instrument POWGEN eine Flugzeit von

$$\text{TOF} = \frac{2 \cdot d \cdot m_N \cdot L_{\text{ges}} \cdot \sin 45^\circ}{h_p} \quad (4.3)$$

Der mittlere Gesamtflugweg unter einem Streuwinkel von $2\theta = 90^\circ$ beträgt bei POWGEN $L_{\text{ges}} = 63,225$ m. Mit ihm können alle Größen außer d zu einer Konstanten zusammengefasst werden. Wird TOF in Mikrosekunden und d in Ångström angegeben, so ergibt sich für die Konstante ein Wert von $K = 22601 \mu\text{s} \text{ \AA}^{-1}$. Diese (wundersame) Zahl wird später von allen Rietveld-Programmen gebraucht, um die aus der Struktur ermittelten Reflexlagen d_{hkl} wieder in Flugzeiten umrechnen zu können. Streng genommen hat sich gezeigt, dass zur genauen Umrechnung von d in TOF ein zusätzlicher Term mit einer Abhängigkeit von d^2 benötigt wird. Die Umrechnung erfolgt dann für thermische Neutronen in erster Näherung über

$$\text{TOF}_{hkl} = Z_0 + K_1 \cdot d + K_2 \cdot d^2, \quad (4.4)$$

wobei Z_0 eine Nullpunktverschiebung und K_1 ($= K$) sowie K_2 Umrechnungskonstanten darstellen. Üblicherweise gilt $K_1 \gg K_2$. In den für das Instrument POWGEN bereitgestellten sogenannten „*Instrumental Resolution Files*“ (IRF) für den Messzyklus 2016B (zweites Halbjahr 2016) werden für die Umrechnung nach Gleichung (4.4) Werte von $K_1 = 22579.21289 \mu\text{s} \text{ \AA}^{-1}$ und $K_2 = 2.34175 \mu\text{s} \text{ \AA}^{-2}$ angegeben.

Das Diffraktogramm eines so reduzierten und umgerechneten Datensatzes für Diamant (POWGEN) ist in Abbildung 15 zu sehen. Ein solcher Datensatz umfasst ca. 4900 Datenpunkte und kann mit allen gängigen Programmen zur Rietveld-Verfeinerung eingelesen und anschließend zur Verfeinerung des gewählten Strukturmodells genutzt werden.

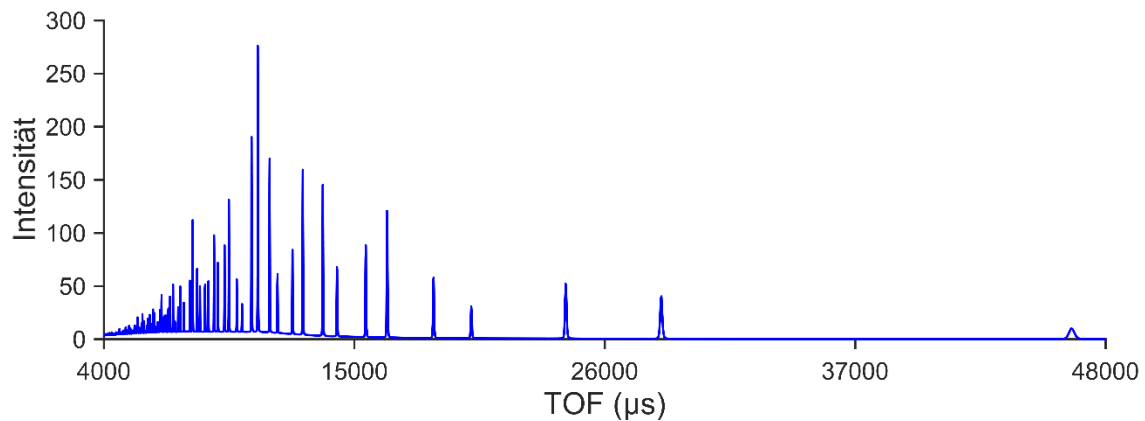


Abbildung 15: Eindimensionales und unkorrigiertes Diffraktogramm von Diamant mit Intensität als Funktion der Flugzeit (TOF), aufgenommen am Instrument POWGEN.

Durch das zunächst entlang d durchgeführte Binning und die anschließende Umrechnung in die Flugzeit TOF geht jeglicher Zusammenhang zwischen dem Detektionsort (2θ) und der Wellenlänge (λ) der ursprünglichen Neutronenereignisse verloren. Auf diesen Größen basierende Korrekturen (wie z.B. Extinktion) können daher nur auf grob gemittelte, oder im Fall der Flugzeit sogar fiktive Werte angewendet werden. Hier zeigt sich ein weiterer Vorteil der winkel- und wellenlängendispersiven Auswertung, da dieser Zusammenhang durch die zweidimensionale Form der Datensätze erhalten bleibt. Durch das gleichzeitige Vorhalten zweier Variablen können beliebige Transformationen (z. B. nach d , TOF, etc.) vorgenommen werden, so dass das Reflexprofil bei dieser Methode ohne Umrechnungsfaktoren direkt entlang der Variable d entwickelt werden kann und daher die zusätzlichen Korrekturterm K_1 und K_2 entfallen können. Details hierzu finden sich in den Kapiteln 5.1 (Seite 62) und 5.4 (Seite 86).

4.3.8 Normalisierung und Korrektur der Datensätze

Nachdem die Datenreduktion stattgefunden hat, müssen die Intensitäten des nun eindimensionalen Datensatzes auf die Zeitdauer der Messung normalisiert werden. Hierzu wird jeder Datensatz durch den für das jeweilige Experiment mitaufgezeichneten Gesamtneutronenfluss dividiert.

Abschließend muss der an der zu untersuchenden Probe gemessene Datensatz noch anhand von zusätzlichen Messungen korrigiert werden. Hierfür werden zu Beginn jedes Messzyklus standardmäßige Messungen an den leeren Probenbehältern und an einem Vanadiumstab durchgeführt. Anhand des leeren Probenbehälters wird ein zusätzlicher, durch die Wandung des Behälters hervorgerufener Untergrund vermessen, der anschließend punktweise von der eigentlichen Probenmessung abgezogen wird. Über

eine Messung an einem Vanadiumstab wird eine zusätzliche Normierung erreicht. Da Vanadium einen im Vergleich zum kohärenten Streuquerschnitt ungefähr 280-mal größeren inkohärenten Streuquerschnitt besitzt, wird die auftreffende Neutronenstrahlung vorwiegend inkohärent und isotrop in alle Raumrichtungen gestreut. Eine solche Messung kann daher genutzt werden, um die Intensität jedes Datenpunktes auf das Wellenlängenspektrum der Neutronenquelle zu normalisieren und gleichzeitig eventuell vorhandene Schwankungen in der Detektionseffizienz einzelner Detektorpixel auszugleichen. Hierzu wird der um Beiträge des Probenbehälters bereinigte Datensatz punktweise durch das Vanadium-Spektrum dividiert. Insgesamt ergibt sich daher folgender Korrekturterm

$$I(x) = \frac{I_{\text{Probe}}(x) - I_{\text{Behälter}}(x)}{I_{\text{Vanadium}}(x)}. \quad (4.5)$$

Hier steht x für die Laufvariable(n), von der/denen die Intensität eines einzelnen Datenpunktes abhängt. Die zur Durchführung der oben beschriebenen Korrekturen benötigten eindimensionalen Diffraktogramme (Probe mit Probenbehälter, leerer Probenbehälter und Vanadiumstab) einer Diamantmessung am Instrument POWGEN sind in Abbildung 16 dargestellt. Für die Generierung aller drei Datensätze wurde ein quasi-logarithmisches Binning [siehe Gleichung (4.2) auf Seite 50] mit $\Delta = 0.0008$ verwendet.

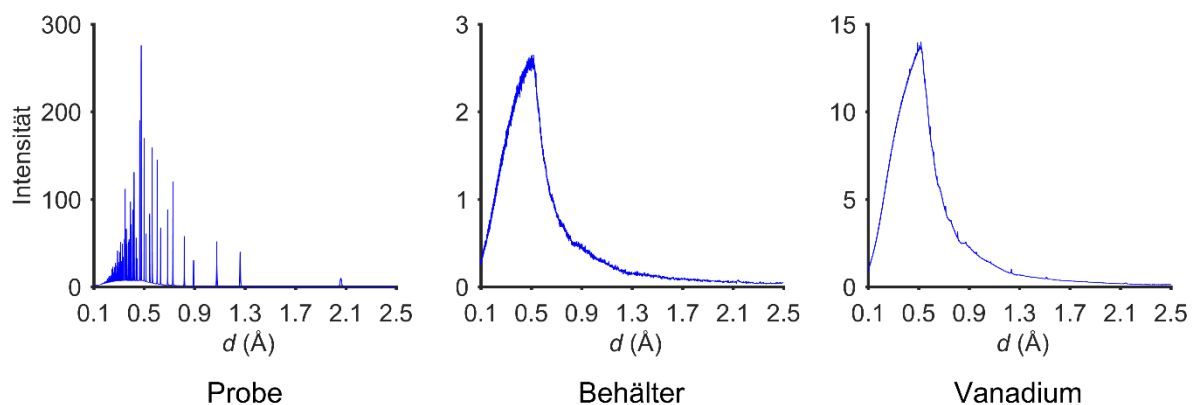


Abbildung 16: Diffraktogramme der vermessenen Probe (Diamant, links), des für die Messungen genutzten Probenbehälters (mittig) und des Vanadiumstabes für die Normalisierung (rechts).

Die ungefähre Messzeit der einzelnen Datensätze betrug 6,5 h für die Diamantmessung, 0,9 h für die Messung des Probenbehälters und 4,2 h für die Vanadium-Messung. Je länger die Messzeit gewählt wird, desto besser ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des jeweiligen Datensatzes. Um jedoch ein möglichst rauschfreies Diffraktogramm zu

- Bereich 4: $58,20^\circ < 2\theta < 59,20^\circ$
- Bereich 5: $71,00^\circ < 2\theta < 75,30^\circ$
- Bereich 6: $84,30^\circ < 2\theta < 87,30^\circ$
- Bereich 7: $98,50^\circ < 2\theta < 102,50^\circ$
- Bereich 8: $113,00^\circ < 2\theta < 116,20^\circ$
- Bereich 9: $130,00^\circ < 2\theta < 134,00^\circ$

Durch diese Vorgehensweise können die zur Korrektur und Normalisierung benötigten Datensätze bereits um eine Großzahl an Datenpunkten mit einer Intensität von null bereinigt werden. Da sowohl die Vanadium-Messung als auch die Leermessung gegenüber der eigentlichen Probenmessung ein erhöhtes Rauschen aufweisen, werden diese Datensätze mittels Bildung eines gleitenden Durchschnitts geglättet, um die Qualität der Probendaten nicht zu beeinträchtigen. Gleichzeitig hilft auch hier die Bildung des gleitenden Mittelwertes bei der Vermeidung von Datenpunkten mit einer Intensität von null.

Für ausgewählte Binning-Schemata mit linearem Binning entlang 2θ und λ ist dieser Zusammenhang in Tabelle 3 zusammengefasst. Berücksichtigt wurden nur Datenpunkte im Bereich $15^\circ < 2\theta < 150^\circ$ und $0,1 \text{ \AA} < \lambda < 0,95 \text{ \AA}$.

Die dreidimensionalen Diffraktogramme der gleichen Datensätze, die auch für die Erstellung der eindimensionalen Diffraktogramme in Abbildung 16 genutzt wurden, sind für ein Binning mit $\Delta 2\theta = 0,1^\circ$ und $\Delta \lambda = 0,001 \text{ \AA}$ in Abbildung 18 dargestellt.

Tabelle 3: Anzahl der Datenpunkte mit einer Intensität von null innerhalb des Diffraktogramms des Vanadiumstabes in Abhängigkeit des verwendeten Binning-Schemas und eventueller Mittelwertbildung für die Leer- und Vanadium-Messung.

Bin-Größen		Gesamtzahl der Daten- punkte	Datenpunkte mit $I = 0$ ohne Mittel- wertbildung	Datenpunkte mit $I = 0$ mit Mittel- wertbildung	Prozentualer Anteil mit $I = 0$ nach Mittel- wertbildung
$\Delta 2\theta (^\circ)$	$\Delta \lambda (\text{\AA})$				
0,05	0,0005	3707700	87416	498	0,010%
0,1	0,001	927350	1345	14	0,002%
0,2	0,002	233750	3	0	0%
0,4	0,004	58088	0	0	0%

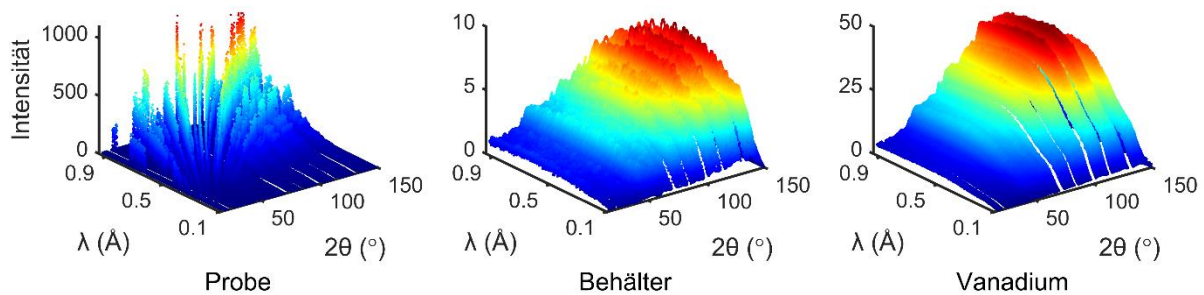


Abbildung 18: Dreidimensionale Diffraktogramme einer vermessenen Diamantprobe (links), des für die Messungen genutzten Probenbehälters (mittig) und des Vanadiumstabes für die Normalisierung (rechts).

Das sich nach dem Formalismus von Gleichung (4.5) auf Seite 55 ergebende korrigierte und normalisierte Diffraktogramm ist in dreidimensionaler und zweidimensionaler Darstellung in Abbildung 19 gezeigt.

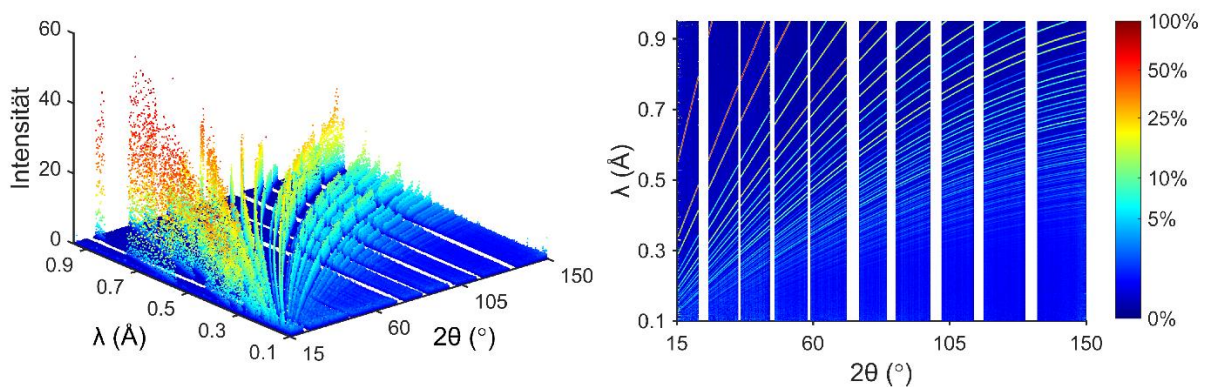


Abbildung 19: Dreidimensionale (links) und zweidimensionale (rechts) Darstellung des korrigierten und normalisierten Pulverdiffraktogramms einer am Instrument POWGEN gemessenen Diamant-Probe.

Der resultierende Datensatz zeichnet sich durch die sinusoidalen Reflexverläufe entsprechend des Bragg-Gesetzes aus. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die Maximalintensität jedes Reflexes zu größeren Wellenlängen und/oder Streuwinkeln ansteigt. Grund hierfür ist die abnehmende Reflexbreite (siehe Gleichung (3.45) auf Seite 29), die für eine gleichbleibende integrierte Intensität (Fläche unter dem Reflexprofil) eine Zunahme der Maximalintensität erfordert. Gegenüber dem eindimensionalen Binning weisen die entlang von zwei Dimensionen gebinnnten Datensätze ein höheres Rauschen pro Bin auf, das besonders deutlich im Bereich kleiner Winkel und kleiner Wellenlängen hervortritt. Dies ist auf die geringere Anzahl an Detektorelementen in diesem Winkelbereich und den geringeren Neutronenfluss bei kleinen Wellenlängen zurückzuführen. Durch die Mittelwertbildung sowohl für die Vanadium- als auch für die Leermessung

mussten nur vierzehn der über neunhunderttausend Datenpunkte verworfen werden, da die entsprechenden Bins in der Vanadium-Messung eine Intensität von null aufwiesen.

In den folgenden Kapiteln wird nun die Entwicklung eines neuartigen Binning-Ansatzes, die Parametrisierung der Profilfunktion und die abschließende Rietveld-Verfeinerung winkel- und wellenlängendispersiver Datensätze vorgestellt.

5. Auswertung und Diskussion

In den vorangehenden Kapiteln wurde die Vorgehensweise bei der Datenerzeugung sowie die sich anschließenden Schritte zur Datenaufarbeitung detailliert dargelegt. In diesem Kapitel soll nun die Auswertung der so erzeugten Datensätze im Vordergrund stehen. Das vorrangige Ziel dabei ist es, eine grundlegende Methodik zur Rietveld-Verfeinerung mehrdimensionaler Datensätze auszuarbeiten. Dabei werden Einflüsse durch die Probe zunächst weitestgehend unberücksichtigt bleiben. Diese werden – wenn benötigt – anhand einer konventionellen Auswertung von eindimensionalen Diffraktogrammen bestimmt.

Mit dem Ziel einer mehrdimensionalen Rietveld-Methodik soll zunächst dargelegt werden, welche Funktionen und Parameter der Intensitätsberechnung nach Gleichung (5.1) für eine mehrdimensionale Auswertung abgewandelt werden müssen und welche dieser Parameter erhalten bleiben können. Die Bedeutung der einzelnen Parameter wurde schon in Abschnitt 3.4 vorgestellt

$$y_i(\text{calc}) = S \cdot \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot M_{hkl} \cdot T \cdot L \cdot A \cdot P \cdot C \cdot \Omega(x_{hkl} - x_i) + b_i. \quad (5.1)$$

Die Summation geht hier über alle durch die Strukturinformation vorgegebenen Reflexe (gekennzeichnet durch ihre Millerschen Indizes h, k, l). Die Anzahl i der in einem eindimensionalen Diffraktogramm vorkommenden Datenpunkte liegt üblicherweise in der Größenordnung zwischen 2000–20000. Die reduzierten Datensätze bei POWGEN besitzen in etwa 5000 Datenpunkte. Im zweidimensionalen Fall entstehen durch die zusätzliche Dimension Datensätze mit erheblich größerer Anzahl an Datenpunkten. So weisen die in dieser Arbeit verwendeten zweidimensionalen Datensätze je nach verwendetem Binning-Schema zwischen 35000 und 9 Millionen Datenpunkte auf. Unterschiede zwischen eindimensionaler und mehrdimensionaler Auswertung ergeben sich neben der Anzahl der Datenpunkte auch durch die unterschiedlichen Abhängigkeiten der einzelnen Parameter aus Gleichung (5.1) von den jeweiligen Streuvariablen. Daher sollen die einzelnen Beiträge im folgenden kurz vorgestellt und ihre Bedeutung im mehrdimensionalen Fall dargelegt werden.

Die berechneten Intensitäten $y_i(\text{calc})$ der einzelnen Datenpunkte müssen auch im Fall der winkel- und wellenlängendispersiven Auswerte-Methodik über einen Parameter skaliert werden (unterschiedliche Messzeiten, Streuvermögen der Probe bzw. Probenvolumen). Daher ist ein Skalierungsfaktor S auch im zweidimensionalen Fall zwingend erforderlich.

Der Strukturfaktor F_{hkl}^2 sowie die Multiplizität M_{hkl} der einzelnen Reflexlagen sind rein strukturabhängige Parameter. Siehe hierzu auch Kapitel 3.2 (Seite 11) und 3.3 (Seite 16). Die Strukturfaktoren und Multiplizitäten können der Einfachheit halber mit einem der vielen bereits vorhandenen Rietveld-Programme erzeugt werden. Hierzu werden für jeden Reflex die Millerschen Indizes, die Multiplizität, das Quadrat des Strukturfaktors und der zugehörige d -Wert abgespeichert. Die in dieser Arbeit verwendeten Strukturdateien sind in den Anhängen D-F abgedruckt. Diese Dateien wurden während der mehrdimensionalen Rietveld-Verfeinerung eingelesen und die jeweiligen Größen in unveränderter Form (nicht verfeinerbar) übernommen. Lediglich die d -Werte wurden indirekt über eine Verfeinerung der Gitterparameter angepasst.

Eine Absorptionskorrektur A , eine Vorzugsorientierung P oder spezielle Korrekturen C spielen bei den im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Proben keine Rolle und bleiben daher vorerst unberücksichtigt. Der Lorentz-Faktor L wurde bereits im Kapitel 3.3 (Seite 16) für den TOF-Fall eingeführt und kann unverändert übernommen werden.

Der Untergrund wird hauptsächlich durch inkohärente Streuung an der Probe sowie Streuanteile von anderen Komponenten des Instruments (Probenumgebung, Stützkonstruktion, etc.) hervorgerufen. Insbesondere bei Proben mit hohem Wasserstoffanteil wird durch den großen inkohärenten Streuquerschnitt von ^1H ein hoher Untergrund mit deutlicher Wellenlängenabhängigkeit gemessen. Dieser kann im zweidimensionalen Fall deutlich besser parametrisiert werden, wie später gezeigt wird.

In den folgenden Kapiteln wird zunächst die Motivation für die Einführung eines neuen Koordinatensystems für die mehrdimensionale Auswertemethodik erläutert. Anschließend wird ein optimierter Binning-Prozess sowie eine zweidimensionale Beschreibung des Untergrundes entwickelt. Abschließend wird die Vorgehensweise bei der Parametrisierung der Profilfunktion vorgestellt sowie die Ergebnisse von Rietveld-Verfeinerungen zweidimensionaler Datensätze gezeigt.

5.1. Einführung eines neuen Koordinatensystems (d und $d_{\perp}$)

Die Analyse der Reflexverläufe und -parameter ist im eindimensionalen Fall inhärent mit der gewählten Streuvariablen (entweder 2θ oder TOF) verbunden. Dies gilt insbesondere für die Entwicklung der Profilform um die zentrale Lage eines jeden Reflexes ($2\theta_{hkl}$, TOF_{hkl}). Die Beschreibung der Profilform erfolgt über die sogenannte Profilfunktion Ω , die für monochromatische Instrumente in Abhängigkeit des Streuwinkels 2θ ausgedrückt wird, also $\Omega(2\theta - 2\theta_{hkl})$. An Flugzeitdiffraktometern wird üblicherweise die Flugzeit als unabhängige Variable gewählt, und es ergibt sich somit $\Omega(\text{TOF} - \text{TOF}_{hkl})$. Um eine bestmögliche Repräsentation der gemessenen Daten im jeweils gewählten Funktionsraum zu gewährleisten, muss bereits während des Binning der Neutronenereignisse auf eine möglichst gleichförmige Verteilung der Datenpunkte geachtet werden. Daher wird bei der Reduktion der Daten zu einem eindimensionalen Diffraktogramm am Instrument POWGEN der in Kapitel 4.3.6 (Seite 49) vorgestellte Weg gewählt. Durch das quasi-logarithmische Binning nach Gleichung (4.2) von Seite 50 wird der Versuch unternommen, eine Annäherung an den Verlauf der Auflösungsfunktion zu erhalten. Zusätzlich muss darauf geachtet werden, dass das verwendete Binning-Schema zu einer ausreichenden Zählstatistik pro Bin führt und möglichst keinen Einfluss auf die Profilform hat. Üblicherweise werden für einen solchen Vergleich die Anzahl der Datenpunkte pro voller Halbwertsbreite herangezogen. Für das in Abbildung 17 gezeigte eindimensionale Diffraktogramm ist dieser Sachverhalt noch einmal am Beispiel dreier Reflexe aus unterschiedlichen Bereichen (hoher, mittlerer und niedriger TOF-Wert) dargestellt.

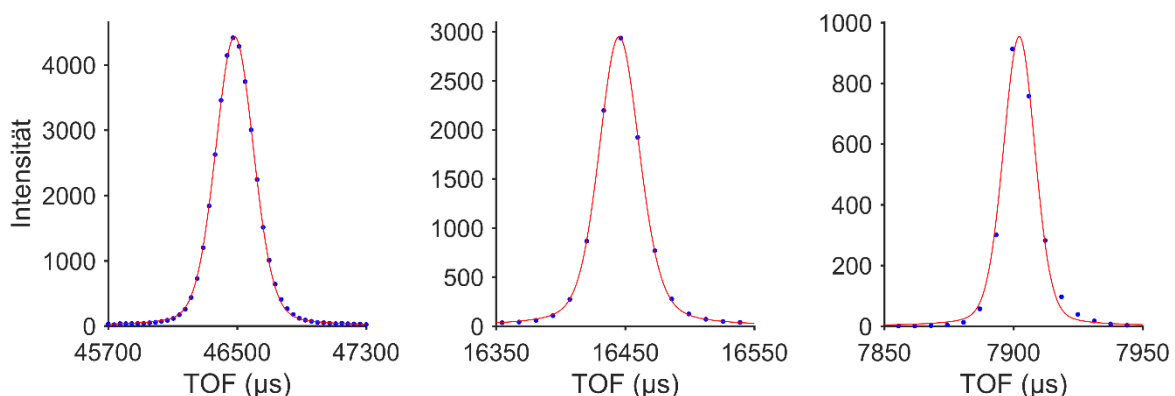


Abbildung 20: Anzahl der Datenpunkte pro voller Halbwertsbreite bei quasi-logarithmischem Binning, dargestellt am Beispiel dreier Reflexe bei unterschiedlichen Flugzeiten.

Vergleicht man die Anzahl der Datenpunkte für die jeweiligen Reflexe, so erhält man für den Reflex bei $\text{TOF} = 46470 \mu\text{s}$ ca. 7,6 Datenpunkte, bei $\text{TOF} = 16440 \mu\text{s}$ ungefähr 3,2 Datenpunkte und bei $\text{TOF} = 7900 \mu\text{s}$ circa 2,1 Datenpunkte. Nach McCusker (McCusker, et al., 1999) wäre eine konstante Punktdichte von 5–10 Punkten pro voller Halbwertsbreite ideal. Dies wird bei POWGEN durch das gewählte logarithmische Binning offensichtlich nicht erreicht. Reflexe bei höheren TOF-Werten besitzen deutlich mehr Datenpunkte pro voller Halbwertsbreite als Reflexe bei niedrigen TOF-Werten. Neben einer ungenauen Beschreibung des Reflexverlaufs bei kleinen d -Werten führt dies auch zu einer ungleichmäßigen Gewichtung der einzelnen Reflexe während der Rietveld-Verfeinerung.

Geht man nun zum zweidimensionalen Fall über, so ergibt sich zunächst die Frage nach den unabhängigen Variablen zur Beschreibung der Profilkurve. Im Fall der winkel- und wellenlängendispersiven Datenauswertung wird die gleiche Problematik um eine zusätzliche Dimension erweitert. Prinzipiell stehen als Variablen für ein Daten-Binning zunächst der Streuwinkel (2θ), die Flugzeit (TOF), die Wellenlänge (λ) und der Netzebenenabstand (d) zur Verfügung. Da die physikalisch gemessenen Größen der Streuwinkel 2θ und die Flugzeit sind, wäre ein Binning entlang dieser beiden Parameter eine konsequente und logische Wahl. Durch die von einer Kugelsymmetrie abweichende Geometrie der Detektoren ergeben sich bei Verwendung der Flugzeit als zweite Koordinate jedoch Reflexverläufe, die für einen späteren Anwender kontraintuitiv sind. Sowohl für POWGEN als auch für POWTEX zeigen die realen Flugzeiten (beeinflusst durch die Detektorgeometrie) deutliche Abweichungen vom sinusoidalen Reflexverlauf, wie er für eine kugelförmige Geometrie zu erwarten wäre.

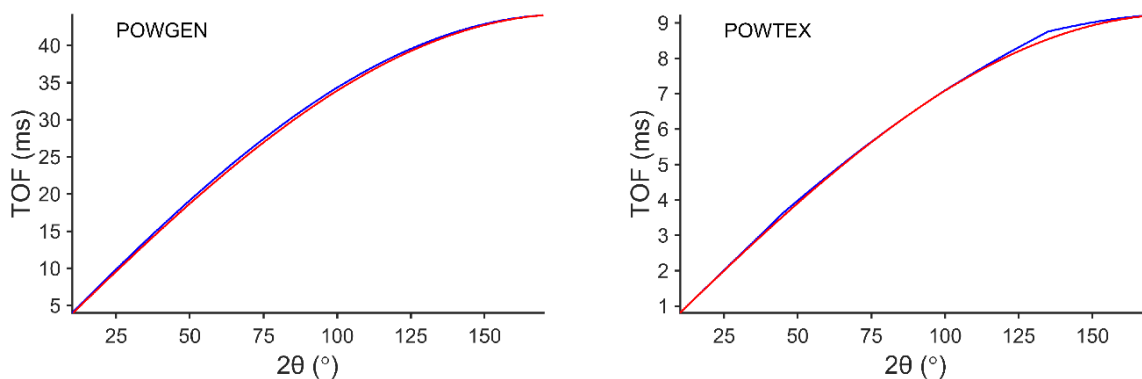


Abbildung 21: Abweichungen des Reflexverlaufs bei Verwendung der Flugzeit TOF als zweite unabhängige Variable (blaue Kurve) bei den Instrumenten POWGEN (links) und POWTEX (rechts) vom angenommenen sinusoidalen Reflexverlauf eines hypothetischen, kugelförmigen Detektors (rote Kurve).

Aufgrund des sich ändernden Abstandes zwischen Probe und Detektor (logarithmische Spirale) kommt es bei POWGEN zu einer stetig wachsenden Abweichung vom sinusoidalen Verlauf der Bragg-Gleichung. Bei POWTEX sind die Abweichungen bei 2θ -Werten von 45° und 135° am größten, entsprechend des Übergangs von den Stirnflächen zum Zylindermantel (Ecken des Zylinders). Aus obigen Überlegungen bietet es sich an, als zweite Koordinate die Wellenlänge zu nehmen, da diese zum einen bereits um die unterschiedlichen Flugwege L_{ges} bereinigt ist ($\lambda = \frac{h \cdot \text{TOF}}{m \cdot L_{\text{ges}}}$) und zum anderen über die Bragg-Gleichung direkt mit dem Streuwinkel verknüpft ist. In Abbildung 22 sind für ein solches Koordinatensystem drei ausgewählte Reflexe (Links: $d = 3,83 \text{ \AA}$, Mitte: $d = 1,06 \text{ \AA}$ und rechts unten: $d = 0,52 \text{ \AA}$) aus unterschiedlichen Bereichen des Diffraktogramms dargestellt.

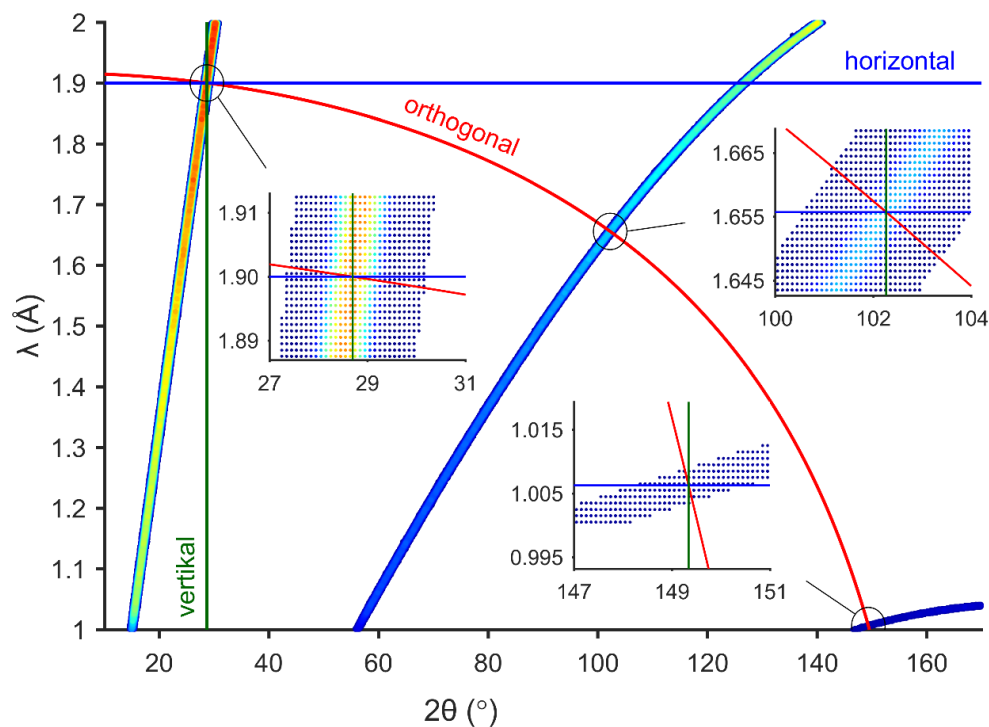


Abbildung 22: Vergleich der verschiedenen Schnittmöglichkeiten durch ein zweidimensionales Diffraktogramm. Der Verlauf der roten Kurve ist gegeben über Gleichung (5.9) auf Seite 67. Die Ausschnitte zeigen den Verlauf der Schnittkurven in verschiedenen Wertebereichen bezüglich der vorhandenen Datenpunkte.

Die blaue Linie stellt einen horizontalen Schnitt bei konstanter Wellenlänge dar und spiegelt somit den Verlauf eines monochromatischen Instruments wider. Im Gegensatz dazu entspricht die vertikale grüne Linie einem Flugzeitinstrument mit festem Ortsdetektor (konstanter Streuwinkel 2θ). Beide Schnitte stellen mögliche Alternativen

für die Beschreibung der Profilform dar, sind aber nicht optimal geeignet, um den Reflexverlauf im zweidimensionalen Fall abzubilden. So erkennt man bereits anhand der vergrößerten Darstellung des linken Reflexes, dass die Anzahl der Datenpunkte zur Beschreibung des Reflexprofils deutlich von der Wahl der Schnittkurve abhängt. Bei vertikaler Schnittweise sind für diesen Reflex deutlich mehr Datenpunkte vorhanden als bei horizontaler Schnittweise. Zusätzlich kann bei beiden Varianten im Grenzfall (vertikaler Verlauf bei $2\theta \rightarrow 0^\circ$ und horizontaler Verlauf bei $2\theta \rightarrow 180^\circ$) die Reflexform überhaupt nicht mehr bestimmt werden, da die Steigung der Sinuskurven ($m = 2 \cdot d \cdot \cos \theta$) im ersten Fall gegen $2d$ und im zweiten Fall gegen null geht. Bei hohen d -Werten nähert sich daher für $2\theta \rightarrow 0^\circ$ der Verlauf der Sinuskurve dem der vertikalen Schnittgerade an, während man für $2\theta \rightarrow 180^\circ$ bei allen Reflexen einen parallelen Verlauf von Sinuskurve und vertikaler Schnittgerade erhält.

Einen weiteren intuitiven Schnittverlauf stellt die rote Kurve („orthogonale Kurve“) dar, die jegliche im mehrdimensionalen Diffraktogramm vorkommenden Reflexe orthogonal zum eigentlichen Reflexverlauf ($\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$) schneidet und somit eine optimale Möglichkeit zur Beschreibung der Profilform darstellt. Zur mathematischen Herleitung dieser Kurve betrachten wir zunächst die Steigung m_T der Tangente an einem beliebigen Punkt $(2\theta_P, \lambda_P)$ auf einem Reflex mit Netzebenenabstand d_{hkl} . Diese erhält man durch Ableiten der Braggischen Gleichung nach dem Streuwinkel θ zu

$$m_T(d_{hkl}, \theta_P) = \frac{\partial(2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_P)}{\partial \theta_P} = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \cos \theta_P. \quad (5.2)$$

Die Steigung m_N der Normalen für diesen Punkt $(2\theta_P, \lambda_P)$ ergibt sich dann aus der Orthogonalitätsbedingung zu

$$m_N(d_{hkl}, \theta_P) = -\frac{\lambda_K^2}{m_T(d_{hkl}, \theta_P)} = -\frac{\lambda_K^2}{2 \cdot d_{hkl} \cdot \cos \theta_P}. \quad (5.3)$$

Wegen der mit Einheiten behafteten Koordinaten muss ein zusätzlicher Faktor von $\lambda_K^2 = [\text{\AA}]^2$ eingefügt werden, der sich aus der Orthogonalitätsbedingung ableiten lässt und der für das hier willkürlich gewählte Aspektverhältnis gilt. Über die Punktsteigungs-Formel lassen sich nun alle Punkte $(2\theta, \lambda)$ auf einer Geraden berechnen, die am Punkt $(2\theta_P, \lambda_P)$ senkrecht auf dem Reflex d_{hkl} stehen

$$\lambda = -\frac{\lambda_K^2}{2 \cdot d_{hkl} \cdot \cos \theta_P} \cdot (2\theta - 2\theta_P) + \lambda_P. \quad (5.4)$$

Denkt man diesen Ansatz noch etwas weiter, so kommt man zu der Frage, ob es nicht eine Funktion gibt, die **alle** in einem Diffraktogramm vorkommenden Reflexe orthogonal schneidet und daher zusammen mit d ein neues orthogonales Koordinatensystem bildet. Mathematisch bedeutet dies, dass eine Funktion gesucht wird, deren Ableitung an allen Punkten der Steigung der Normalen zu jedem Reflex d entspricht. Dazu muss folgende Differentialgleichung gelöst werden

$$f'(\theta) = \frac{d\lambda}{d\theta} = -\frac{\lambda_K^2}{2 \cdot d \cdot \cos \theta}. \quad (5.5)$$

Ersetzt man nun zunächst d in Gleichung (5.5) nach der Bragg-Gleichung durch $\frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta}$ und bringt λ auf die linke Seite, so können wir anschließend auf beiden Seiten die bestimmten Integrale bilden

$$\int_{\lambda_0}^{\lambda_N} \lambda \, d\lambda = \lambda_K^2 \int_0^{\theta_N} -\frac{\sin \theta}{\cos \theta} \, d\theta. \quad (5.6)$$

Hier ist λ_0 der Funktionswert bei $\theta = 0$ und θ_N sowie λ_N sind die Koordinaten eines beliebigen Punktes auf der Normalenkurve. Es gilt weiterhin, dass $-\sin \theta$ die Ableitung von $\cos \theta$, also $\frac{d(\cos \theta)}{d\theta}$, ist. Setzt man dies in Gleichung (5.6) ein, so erhält man

$$\int_{\lambda_0}^{\lambda_N} \lambda \, d\lambda = \lambda_K^2 \int_0^{\theta_N} \frac{1}{\cos \theta} \, d(\cos \theta). \quad (5.7)$$

Ersetzt man $\cos \theta$ in Gleichung (5.7) durch x so erhält man $\frac{1}{x} dx$, dessen Integral gerade gleich $\ln(x)$ ist. Nach Einsetzen der Grenzen ergibt sich so

$$\frac{1}{2} \lambda_N^2 - \frac{1}{2} \lambda_0^2 = \lambda_K^2 \ln \cos \theta_N, \quad (5.8)$$

wobei λ_0 gerade der y-Achsenabschnitt bei $\theta = 0$ ist. Da durch λ_0 alle Punktpaare (θ_N, λ_N) definiert sind, die einen zu d orthogonalen Kurvenverlauf beschreiben, bezeichnen wir diese Größe mit $d_\perp$ (sprich: d -Senkrecht). Für alle Punkte (θ_N, λ_N) auf der Kurve gilt also

$$\lambda_N = \sqrt{d_{\perp}^2 + 2 \lambda_K^2 \ln \cos \theta_N}. \quad (5.9)$$

Wie aus Abbildung 22 zu erkennen ist, nähern sich die $d_{\perp}$ -Kurve und der horizontale Schnitt für Reflexe bei kleinen Streuwinkeln und großen Wellenlängen (nahezu vertikaler Verlauf der Reflexe) einander an, während für vertikale Schnitte das Gleiche für Reflexe bei hohen Streuwinkeln und kleinen Wellenlängen (nahezu horizontaler Verlauf der Reflexe) gilt.

Für den umgekehrten Rechenweg ($d, d_{\perp} \rightarrow 2\theta_N, \lambda_N$) muss man zunächst θ_N in Gleichung (5.9) durch $\arcsin\left(\frac{\lambda}{2 \cdot d}\right)$ ersetzen und die entstehende Gleichung nach λ_N auflösen. Als Ergebnis erhält man

$$\lambda_N = \sqrt{4 \cdot d^2 - \lambda_K^2 \cdot w\Omega \left(\frac{4 \cdot d^2 - \lambda_K^2 \cdot \ln \left(\frac{\lambda_K^2}{4 \cdot d^2} \right) - d_{\perp}^2}{\lambda_K^2} \right)}, \quad (5.10)$$

wobei $w\Omega$ die sogenannte Wright-Omega-Funktion (Wright, 1959) ist, welche über die Lambertsche W Funktion (Lambert, 1758) beschrieben wird. Den zugehörigen Streuwinkel 2θ kann man anschließend über die Bragg-Gleichung berechnen. Mit den oben hergeleiteten Gleichungen können die einzelnen Datenpunkte auf einfache Art und Weise eineindeutig zwischen beiden Koordinatensystemen transformiert werden. In Abbildung 23 ist eine qualitative Darstellung der Bin-Grenzen eines solchen Koordinatensystems zusammen mit der Transformation dieser Grenzen in das 2θ - λ -Koordinatensystem dargestellt.

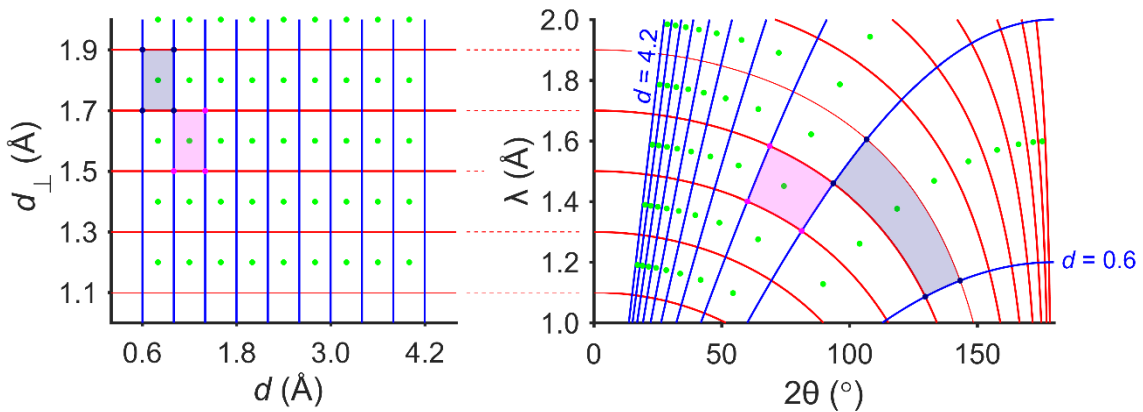


Abbildung 23: Bin-Grenzen des d - $d_{\perp}$ -Koordinatensystems mit zugehöriger Transformation dieser Grenzen in das 2θ - λ -Koordinatensystem. Gekennzeichnete Flächen sollen die Notwendigkeit einer Intensitätskorrektur beim Umrechnen zwischen beiden Koordinatensystemen verdeutlichen.

Aus obiger Abbildung ist ebenfalls ersichtlich, dass bei der Transformation der Bin-Grenzen aus einem regelmäßigen Gitter im d - $d_{\perp}$ -Koordinatensystem ein unregelmäßiges Gitter im 2θ - λ -Koordinatensystem entsteht. Will man daher die Intensität eines in d und $d_{\perp}$ gebinnnten Diffraktogramms mit der Intensität eines in 2θ und λ gebinnnten Diffraktogramms vergleichen, muss eine Intensitätskorrektur vorgenommen werden. Hierzu müssen die sich durch die Transformation ergebenden gekrümmten Flächen im 2θ - λ -Koordinatensystem (rechte Seite von Abbildung 23) zu den sich bei einem d - $d_{\perp}$ -Binning ergebenden rechteckigen Flächen für jedes Bin ins Verhältnis gesetzt werden. Mathematisch werden die Flächen über Doppelintegrale beschrieben, deren Verhältnis über die Funktionaldeterminante gegeben ist

$$\iint I(2\theta, \lambda) d2\theta d\lambda = \iint \left| \det \frac{\partial(d, d_{\perp})}{\partial(2\theta, \lambda)} \right| I(d, d_{\perp}) dd dd_{\perp}. \quad (5.11)$$

Bildet man für die zugehörige Funktionaldeterminante

$$\left| \det \frac{\partial(d, d_{\perp})}{\partial(2\theta, \lambda)} \right| = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial d}{\partial 2\theta} & \frac{\partial d}{\partial \lambda} \\ \frac{\partial d_{\perp}}{\partial 2\theta} & \frac{\partial d_{\perp}}{\partial \lambda} \end{pmatrix} = \frac{\partial d}{\partial 2\theta} \cdot \frac{\partial d_{\perp}}{\partial \lambda} - \frac{\partial d}{\partial \lambda} \cdot \frac{\partial d_{\perp}}{\partial 2\theta} \quad (5.12)$$

die einzelnen partiellen Ableitungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial d}{\partial 2\theta} &= -\frac{\lambda \cdot \cos \theta}{2 \cdot \sin^2 \theta} & \frac{\partial d_{\perp}}{\partial \lambda} &= \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - 2} \cdot \ln \cos \theta} \\ \frac{\partial d}{\partial \lambda} &= \frac{1}{2 \cdot \sin \theta} & \frac{\partial d_{\perp}}{\partial 2\theta} &= \frac{\sin \theta}{\cos \theta \cdot \sqrt{\lambda^2 - 2} \cdot \ln \cos \theta}, \end{aligned} \quad (5.13)$$

erhält man für die Funktionaldeterminante folgenden Ausdruck

$$\begin{aligned} \left| \det \frac{\partial(d, d_{\perp})}{\partial(2\theta, \lambda)} \right| &= \frac{\lambda^2 \cdot \cos \theta}{2 \cdot \sin^2 \theta \cdot \sqrt{\lambda^2 - 2} \cdot \ln \cos \theta} + \frac{1}{2 \cdot \cos \theta \cdot \sqrt{\lambda^2 - 2} \cdot \ln \cos \theta} \\ &= \frac{1}{2 \cdot \sqrt{\lambda^2 - 2} \cdot \ln \cos \theta} \cdot \left(\frac{\lambda^2 \cdot \cot \theta}{\sin \theta} + \frac{1}{\cos \theta} \right). \end{aligned} \quad (5.14)$$

Durch die in Kapitel 4.3.8 (Seite 54) beschriebene Normalisierung anhand einer Vanadium-Messung entfällt eine derartige Korrektur allerdings, sobald alle drei Messungen (Probe, Vanadiumstab, leerer Probenbehälter) auf die gleiche Art und Weise gebinnt wurden.

$$\begin{aligned}
I(2\theta, \lambda) &= \frac{I_{\text{Probe}}(d, d_{\perp}) \left| \det \frac{\partial(d, d_{\perp})}{\partial(2\theta, \lambda)} \right| - I_{\text{Behälter}}(d, d_{\perp}) \left| \det \frac{\partial(d, d_{\perp})}{\partial(2\theta, \lambda)} \right|}{I_{\text{Vanadium}}(d, d_{\perp}) \left| \det \frac{\partial(d, d_{\perp})}{\partial(2\theta, \lambda)} \right|} \\
&= \frac{I_{\text{Probe}}(d, d_{\perp}) - I_{\text{Behälter}}(d, d_{\perp})}{I_{\text{Vanadium}}(d, d_{\perp})} = I(d, d_{\perp}).
\end{aligned} \tag{5.15}$$

Ebenso kann $I(2\theta, \lambda)$ natürlich direkt durch ein $(2\theta, \lambda)$ -Binning der ungebinnten Neutronenereignisse erhalten werden.

Im folgenden Kapitel werden die Vorteile dieses neuen Koordinatensystems anhand eines optimierten Daten-Binning im zweidimensionalen Fall dargelegt.

5.2. Optimierung des Daten-Binning

In diesem Kapitel wird der Einfluss des verwendeten Binning-Schemas auf die Verteilung der Datenpunkte sowie auf die (verfeinerte) Breite der Reflexe untersucht. Hierzu wurden zu Beginn der Arbeit Datensätze generiert, die sowohl entlang 2θ als auch entlang λ ein lineares Binning aufweisen. Untersucht wurden Datensätze mit 2θ -Bin-Größen von $\Delta 2\theta = 0,05^\circ, 0,1^\circ, 0,2^\circ$ und $0,4^\circ$ und λ -Bin-Größen von $\Delta \lambda = 0,0005 \text{ \AA}, 0,001 \text{ \AA}, 0,002 \text{ \AA}$ und $0,004 \text{ \AA}$. Für jeden Datensatz wurde die Halbwertsbreite Δd und die Anzahl der Datenpunkte pro voller Halbwertsbreite von drei ausgewählten Reflexen entlang eines $d_{\perp}$ -Schnittes bei $d_{\perp} = 0,75 \text{ \AA}$ unter Annahme einer gaußförmigen Verteilung ermittelt. Da die vorhandenen 2θ - λ -Datenpunkte um diesen zentralen $d_{\perp}$ -Wert verteilt liegen, wurden alle Datenpunkte berücksichtigt, deren $d_{\perp}$ -Werte im Bereich $0,73 \text{ \AA} \leq d_{\perp} < 0,77 \text{ \AA}$ liegen. Das Ergebnis dieser Auswertung für die Messung an Diamant (POWGEN) ist in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Daten aus Tabelle 4 lassen erkennen, dass das verwendete Binning-Schema im Fall eines linearen Binning entlang 2θ und λ einen sehr starken Einfluss auf die ermittelten Halbwertsbreiten hat. Für das Binning mit $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$ und $\Delta \lambda = 0,0005 \text{ \AA}$ ergeben sich bei allen drei Reflexen die geringsten Halbwertsbreiten. Größere Bins in 2θ haben insbesondere einen Einfluss auf Reflexe bei kleinen Streuwinkeln (nahezu vertikaler Verlauf, linke Darstellung in Abbildung 24), während größere λ -Bins vor allem die Reflexe bei großen Streuwinkeln (nahezu horizontaler Verlauf, rechte Darstellung in Abbildung 24) beeinflussen. Bei mittleren Streuwinkeln (schräger Verlauf, mittige Darstellung in Abbildung 24) nehmen beide Bin-Größen Einfluss auf die Reflexbreite.

Tabelle 4: Vergleich von Halbwertsbreite und Anzahl an Datenpunkten pro Halbwertsbreite von drei ausgewählten Reflexen in Abhängigkeit von der 2θ - und λ -Bingröße für die an POWGEN vermessene Diamantprobe. Zur Auswertung genutzte Datenpunkte liegen im Bereich $0,73 \text{ \AA} \leq d_{\perp} < 0,77 \text{ \AA}$.

Binning		$d = 2,059 \text{ \AA}$		$d = 1,076 \text{ \AA}$		$d = 0,477 \text{ \AA}$	
$\Delta 2\theta$ (°)	$\Delta \lambda$ (Å)	$\frac{\#}{\Delta d}$	Δd (Å) $\times 10^{-2}$	$\frac{\#}{\Delta d}$	Δd (Å) $\times 10^{-2}$	$\frac{\#}{\Delta d}$	Δd (Å) $\times 10^{-2}$
0,05	0,0005	189	1,28(8)	201	0,37(2)	112	0,067(7)
0,1	0,001	51,2	1,44(1)	52,9	0,42(3)	28,4	0,09(2)
0,2	0,001	25,3	2,0(2)	26,7	0,56(4)	14,1	0,10(3)
0,4	0,001	13,2	3,6(6)	12,8	1,0(2)	7,74	0,11(3)
0,1	0,002	25,8	1,5(2)	26,8	0,47(5)	14,7	0,15(3)
0,2	0,002	12,7	2,0(2)	13,5	0,58(9)	7,43	0,14(4)
0,4	0,002	6,84	3,6(9)	6,66	1,0(2)	4,07	0,14(5)
0,1	0,004	13,6	1,7(3)	13,3	0,6(1)	7,62	-
0,2	0,004	6,69	2,1(4)	6,78	0,7(1)	4,04	-
0,4	0,004	3,46	3,7(9)	3,43	1,1(3)	2,09	-

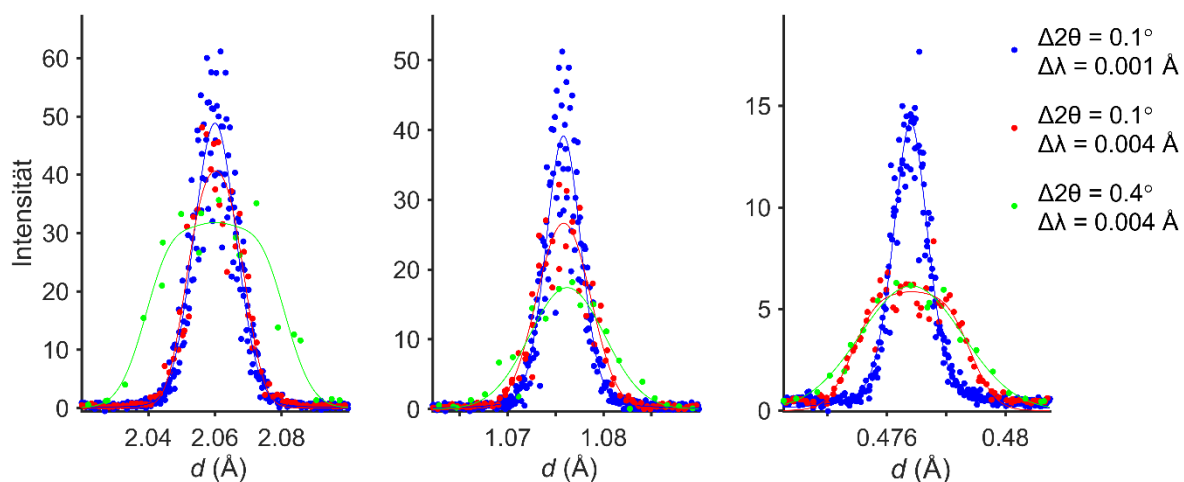


Abbildung 24: Einfluss des gewählten Binning-Schemas auf Breite und Form von drei Reflexen bei unterschiedlichen d -Werten.

Mit zunehmender Bin-Größe werden die Reflexe nicht nur breiter, sondern ändern auch ihre Form. Während bei vergleichsweise kleinen Bins noch annähernd gaußförmige Reflexe entstehen, sind die Reflexe bei zu grobem Binning durch eine breite Form gekennzeichnet, die den Übergang zu einer Rechteckverteilung darstellt.

Um die Nachteile bei der Verwendung eines 2θ - λ -Binning zu umgehen, bietet sich ein Binning entlang der Variablen d – wie es am Instrument POWGEN bereits für den eindimensionalen Fall durchgeführt wird – an. Die Frage nach der zweiten Bin-Variablen wurde in den vorangegangenen Abschnitten bereits durch die Einführung der neuen Größe $d_{\perp}$ beantwortet, da $d_{\perp}$ zusammen mit d ein orthogonales Koordinatensystem aufspannt. Wählt man für $d_{\perp}$ ein lineares Binning-Schema mit $\Delta d_{\perp} = 0,00872 \text{ \AA}$ (200 Bins), $0,0218 \text{ \AA}$ (80 Bins) sowie $0,0436 \text{ \AA}$ (40 Bins) und für d ein quasi-logarithmisches Binning-Schema nach Gleichung (4.2) auf Seite 47 mit $\Delta = 0,0004$, $0,0008$ oder $0,0016$, so ergeben sich für die bereits in Tabelle 4 (Seite 70) verwendeten Reflexe die in nachstehender Tabelle aufgeführten Werte.

Tabelle 5: Vergleich von Halbwertsbreite und Anzahl an Datenpunkten pro Halbwertsbreite von drei ausgewählten Reflexen in Abhängigkeit von der $d_{\perp}$ - und d -Bingröße für die an POWGEN vermessene Diamantprobe. Zur Auswertung genutzte Datenpunkte liegen bei $d_{\perp} = 0,75 \text{ \AA}$.

Binning		$d = 2,059 \text{ \AA}$		$d = 1,076 \text{ \AA}$		$d = 0,477 \text{ \AA}$	
$\Delta d_{\perp}$	Δ	$\frac{\#}{\Delta d}$	$\Delta d (\text{\AA}) \times 10^{-2}$	$\frac{\#}{\Delta d}$	$\Delta d (\text{\AA}) \times 10^{-2}$	$\frac{\#}{\Delta d}$	$\Delta d (\text{\AA}) \times 10^{-2}$
0,00872	0,0004	15,1	1,24(5)	8,83	0,37(1)	5,32	0,07(1)
0,0218	0,0004	15,1	1,28(3)	8,83	0,377(8)	5,32	0,07(1)
0,0436	0,0004	15,1	1,26(2)	8,83	0,369(7)	5,32	0,07(1)
0,00872	0,0008	7,72	1,24(6)	4,55	0,37(1)	2,78	0,07(2)
0,0218	0,0008	7,72	1,28(5)	4,55	0,38(1)	2,78	0,07(2)
0,0436	0,0008	7,72	1,26(2)	4,55	0,38(1)	2,78	0,07(2)
0,00872	0,0016	3,98	1,2(1)	2,42	0,39(2)	1,30	0,06(3)
0,0218	0,0016	3,98	1,30(5)	2,42	0,40(2)	1,30	0,07(2)
0,0436	0,0016	3,98	1,27(3)	2,42	0,39(2)	1,30	0,07(3)

Es zeigt sich, dass die Halbwertsbreite Δd für das hier verwendete Binning-Schema nahezu unabhängig von der verwendeten Bin-Größe ist. Allerdings ist die Punktdichte bei kleinen d -Werten bereits soweit abgesunken, dass im Prinzip keine sinnvolle

Beschreibung der Profilform mehr möglich ist. Für die Extraktion der Δd -Werte in diesem Bereich mussten daher die Grenzen für die Anpassung der einzelnen Parameter sehr stark eingeschränkt werden.

Eine weitere Verbesserung bezüglich der Reflexbeschreibung kann erreicht werden, indem man für das d -Binning nicht nach Gleichung (4.2) auf Seite 50 vorgeht, sondern das Binning stärker an den Verlauf der Auflösungsfunktion anpasst. Um dies zu erreichen, muss für jedes $d_{\perp}$ -Bin ein unterschiedliches d -Binning verwendet werden. Die mathematische Beschreibung für ein solches Binning kann über

$$d_{i+1} = d_i + \frac{H(d_i, d_{\perp,j})}{\Delta_{\text{Div}}}. \quad (5.16)$$

erfolgen. Hierbei ist d_{i+1} die auf d_i folgende Bin-Grenze innerhalb des j -ten $d_{\perp}$ -Bins, $H(d_i, d_{\perp,j})$ die Halbwertsbreite am Punkt $(d_i, d_{\perp,j})$ und Δ_{Div} ein Divisor, der die Anzahl der gewünschten Datenpunkte pro voller Halbwertsbreite darstellt. Zu beachten ist, dass $d_{\perp,j}$ hier der Zentralwert des j -ten $d_{\perp}$ -Bins ist. Die Auflösungsverteilung (entspricht dem Verlauf der Halbwertsbreite) kann in sehr guter Näherung aus einer der vorherigen Bin-Varianten abgeleitet werden (die genaue Herleitung der zweidimensionalen Parametrisierung der Profilfunktion erfolgt in Kapitel 5.4). Qualitativ ist der Vergleich eines solchen auflösungsangepassten Binning im Gegensatz zu einem Binning mit gleichbleibendem quasi-logarithmisches d -Binning in Abbildung 25 dargestellt. Die Größe der dargestellten $d_{\perp}$ -Bins wurde der Übersichtlichkeit halber sehr groß gewählt.

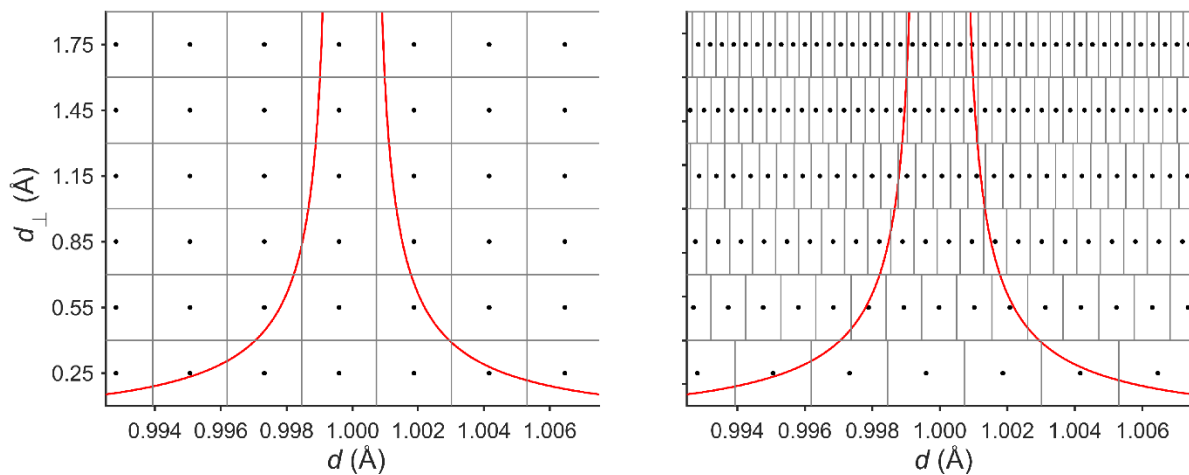


Abbildung 25: Vergleich zweier Binning-Schemata. Links: Gleichbleibendes logarithmisches Binning entlang d unabhängig von $d_{\perp}$. Rechts: Auflösungsangepasstes Binning mit nahezu konstanter Punktdichte bezogen auf die Reflexbreite.

Die roten Linien repräsentieren den Verlauf der Halbwertsbreite in Abhängigkeit von d und $d_{\perp}$ (für das Instrument POWGEN). Der gezeigte Verlauf verdeutlicht, dass selbst bei einem auf konstante Auflösung ausgelegtem Instrument wie POWGEN die zweidimensionale Auswertung deutliche Vorteile mit sich bringt. Vergleicht man beide Darstellungen, so ist ersichtlich, dass bei Verwendung eines für jedes $d_{\perp}$ -Bin gleichbleibenden d -Binning (linke Seite von Abbildung 25) die Anzahl der Datenpunkte pro Halbwertsbreite zu höheren $d_{\perp}$ -Werten stark abnimmt. Das optimierte Binning-Schema (rechte Seite von Abbildung 25) hingegen liefert, bezogen auf die Reflexbreite, eine annähernd konstante Punktdichte entlang des gesamten Reflexes. Laut Literatur (McCusker, et al., 1999) sollten zur Beschreibung jedes Reflexes in etwa 6-10 Datenpunkte genutzt werden, was sowohl für den eindimensionalen als auch für den zweidimensionalen Fall erst durch die Nutzung des auflösungsangepassten Binning ermöglicht wird (vgl. Kapitel 5.1 auf Seite 62). Die anhand dieses Binning-Schemas ermittelten Reflexbreiten und die Anzahl der Datenpunkte pro voller Halbwertsbreite sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Genutzt wurden dafür Datensätze mit linearem $d_{\perp}$ -Binning von 0,02263 Å (80 Bins), 0,0453 Å (40 Bins), 0,0905 Å (20 Bins) und 0,1811 Å (10 Bins) sowie einem auflösungsangepassten d -Binning mit einem Erwartungswert von 3, 5 und 10 Datenpunkten pro voller Halbwertsbreite.

Die ermittelten Halbwertsbreiten sind im Rahmen ihrer Standardabweichungen unabhängig von der Größe der verwendeten d - und $d_{\perp}$ -Bins. Die erwartete Anzahl an Datenpunkten pro FWHM wurde sehr gut erreicht. Lediglich die Größe der Standardabweichung selbst nimmt bei geringerer Anzahl an Datenpunkten pro Reflex zu. Dies ist auch zu erwarten, da die verschiedenen Profilparameter aufgrund der unzureichenden Datenlage nicht so genau bestimmt werden können.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass für Datensätze, die am Instrument POWGEN gemessen wurden, das verwendete Binning-Schema zum Teil erheblichen Einfluss auf die Breite der einzelnen Reflexe hat. Insbesondere ein zu grobes 2θ - λ -Binning wirkt sich auflösungsentscheidend aus und führt zu deutlich veränderten Reflexformen. Für die Auswertung winkel- und wellenlängendispersiver Datensätze sollte daher nach Möglichkeit ein an die Auflösung des Diffraktometers angepasstes Binning-Schema unter Verwendung von d und $d_{\perp}$ gewählt werden.

Tabelle 6: Vergleich von Halbwertsbreite und Anzahl an Datenpunkten pro Halbwertsbreite von drei ausgewählten Reflexen in Abhängigkeit von der $d_{\perp}$ -Bingröße und eines für jedes $d_{\perp}$ -Bin angepassten d -Binning für die an POWGEN vermessene Diamantprobe. Zur Auswertung genutzte Datenpunkte liegen bei $d_{\perp} = 0,75 \text{ \AA}$. Das Binning-Schema zur Erstellung der für die spätere Rietveld-Verfeinerung gewählten Datensätze ist rot gekennzeichnet.

Binning		$d = 2,059 \text{ \AA}$		$d = 1,076 \text{ \AA}$		$d = 0,477 \text{ \AA}$	
$\Delta d_{\perp}$	Δ_{Div}	$\frac{\#}{\Delta d}$	$\Delta d (\text{\AA}) \times 10^{-2}$	$\frac{\#}{\Delta d}$	$\Delta d (\text{\AA}) \times 10^{-2}$	$\frac{\#}{\Delta d}$	$\Delta d (\text{\AA}) \times 10^{-2}$
0,02263	3	3,24	1,29(4)	3,12	0,39(2)	3,02	0,07(2)
0,0905	3	3,20	1,33(5)	3,08	0,39(2)	2,99	0,07(2)
0,02263	5	5,23	1,27(3)	5,04	0,38(2)	4,85	0,07(1)
0,0453	5	5,30	1,26(3)	5,09	0,372(8)	4,89	0,07(1)
0,0905	5	5,16	1,31(3)	4,98	0,39(1)	4,81	0,07(1)
0,1811	5	5,43	1,27(2)	5,22	0,37(1)	4,97	0,07(1)
0,02263	10	10,3	1,26(3)	10,3	0,38(1)	9,98	0,070(7)
0,0453	10	10,4	1,26(2)	10,1	0,369(7)	10,0	0,070(7)
0,0905	10	10,1	1,30(2)	9,90	0,383(8)	9,83	0,072(7)
0,1811	10	10,6	1,26(2)	10,2	0,362(6)	9,70	0,066(6)

Mit abnehmender Bin-Größe – sowohl in $d_{\perp}$, als auch in d – nimmt jedoch die Anzahl an Datenpunkten zu. Dieser Sachverhalt soll anhand von Tabelle 7 belegt werden, in der für einen POWGEN-Datensatz mit $20^{\circ} < 2\theta < 150^{\circ}$ und $0,05 \text{ \AA} < \lambda < 1,05 \text{ \AA}$ die Anzahl der Datenpunkte in Abhängigkeit vom verwendeten Binning-Schema zusammengefasst sind.

Um einen Einfluss auf die Profilform und die Reflexbreite zu vermeiden, sind daher bei Verwendung eines 2θ - λ -Binning schon Datensätze mit 5,9 Millionen Datenpunkten nötig, während die in d - $d_{\perp}$ gebinnnten Datensätze mit deutlich weniger Datenpunkten auskommen. Bei Verwendung des auflösungsangepassten Binning kann bei einer minimalen Punktdichte von 5 Punkten pro FWHM und nur 10 $d_{\perp}$ -Schnitten eine Reduktion der Datenpunktanzahl auf 140000 erreicht werden. Da sich die Auflösung jedoch auch mit $d_{\perp}$ ändert, sollte $\Delta d_{\perp}$ nicht beliebig gering gewählt werden, um die Anzahl an Datenpunkten zu reduzieren. Der Grenzfall eines einzigen $d_{\perp}$ -Bins entspricht dem Vorgehen zur Erstellung eindimensionaler Diffraktogramme. Für die weitere Auswertung

werden vornehmlich Datensätze mit vierzig $d_{\perp}$ -Bins und zehn Punkten pro FWHM verwendet (in Tabelle 6 und Tabelle 7 rot gekennzeichnet), da diese bei ausreichender Statistik pro Datenpunkt noch eine getreue Abbildung des Reflexverlaufs erlauben und mit vertretbarem Rechenaufwand ausgewertet und verfeinert werden können. Zusätzlich hilft die höhere Zahl an Datenpunkten bei der späteren Parametrisierung der einzelnen Profilparameter.

Tabelle 7: Anzahl der Datenpunkte der nicht korrigierten Datensätze in Abhängigkeit vom verwendeten Binning-Schema

Binning-Schema	Anzahl der Datenpunkte
$\Delta 2\theta = 0,05^\circ$ und $\Delta\lambda = 0,0005 \text{ \AA}$	5950800
$\Delta 2\theta = 0,4^\circ$ und $\Delta\lambda = 0,004 \text{ \AA}$	92675
80 $d_{\perp}$ -Schnitte bei $\Delta = 0,0004$	497120
10 $d_{\perp}$ -Schnitte bei $\Delta = 0,0016$	15530
80 $d_{\perp}$ -Schnitte bei $\Delta_{\text{Div}} = 10$	1165243
40 $d_{\perp}$ -Schnitte bei $\Delta_{\text{Div}} = 10$	579558
10 $d_{\perp}$ -Schnitte bei $\Delta_{\text{Div}} = 5$	141972

Überträgt man die in den vorangegangenen Abschnitten erarbeiteten Ergebnisse auf das Instrument POWTEX, so kann man die für dieses Instrument vorhandenen Datensätze auf die gleiche Art und Weise analysieren. Aufgrund der Tatsache, dass POWTEX zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit noch nicht in Betrieb ist, muss für einen Vergleich auf die mit dem Programmpaket VITESS erzeugten simulierten Diffraktogramme zurückgegriffen werden. Details zur Erzeugung dieser Diffraktogramme wurden bereits im Kapitel 4.1 (Seite 42) beschrieben. In Abbildung 26 ist ein simuliertes Diffraktogramm einer Diamantprobe in dreidimensionaler und quasi-dreidimensionaler Darstellung abgebildet. Im Vergleich zu dem am Instrument POWGEN gemessenen Diffraktogramm (Abbildung 19 auf Seite 58) weist das simulierte Diffraktogramm ein deutlich geringeres Rauschen und einen wesentlich geringeren Untergrund auf, was vor allem auf die hohe Zahl an simulierten Trajektorien und das Fehlen sämtlicher störender Einflüsse zurückzuführen ist. Hierdurch wird ebenfalls ein deutlich rauschärmeres Diffraktogramm der zur Normierung genutzten Vanadium-Messung erhalten, sodass

insgesamt ein Datensatz mit deutlich besserem Signal-zu-Rausch-Verhältnis erhalten wird.

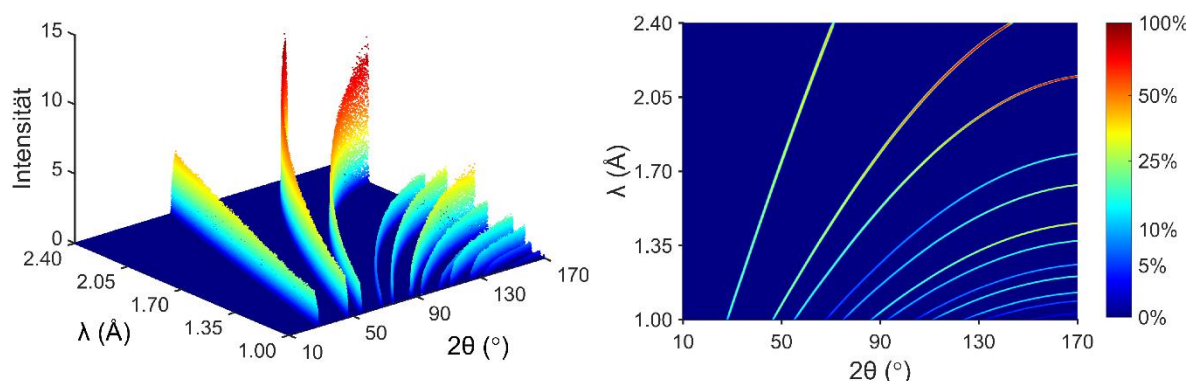


Abbildung 26: Dreidimensionale (links) und quasi-dreidimensionale (rechts) Darstellung eines mit Hilfe des Programmpaketes VITESS simulierten Pulverdiffraktogramms. Für die Simulation des Streuprozesses wurden die Strukturdaten von Diamant verwendet.

Zusätzlich enthält das Diffraktogramm aus Abbildung 26 erheblich weniger Reflexe als das am Instrument POWGEN gemessene Diffraktogramm (Abbildung 19 auf Seite 58). Dies ist auf das zur Messung/Simulation verwendete Wellenlängenband zurückzuführen. Während für die Simulation der POWTEX-Daten ein Wellenlängenband von $1,0 \text{ \AA} < \lambda < 2,4 \text{ \AA}$ verwendet wurde, erstreckte sich das Wellenlängenband der Messung am Instrument POWGEN von $0,05 \text{ \AA} < \lambda < 1,15 \text{ \AA}$. Zusammen mit der baulich vorgegebenen Winkelabdeckung der jeweiligen Detektoren ergibt sich so ein erfassbarer Bereich für die Netzebenenabstände von $0,5 \text{ \AA} < d < 13,7 \text{ \AA}$ für POWTEX und von $0,025 \text{ \AA} < d < 3,75 \text{ \AA}$ für POWGEN. Zum besseren Vergleich beider Diffraktogramme sind beide Datensätze in Abbildung 27 noch einmal zusammen abgebildet. Dabei wurde die Intensität der beiden einzelnen Diffraktogramme so angeglichen, dass sich ein einheitliches Bild ergibt.

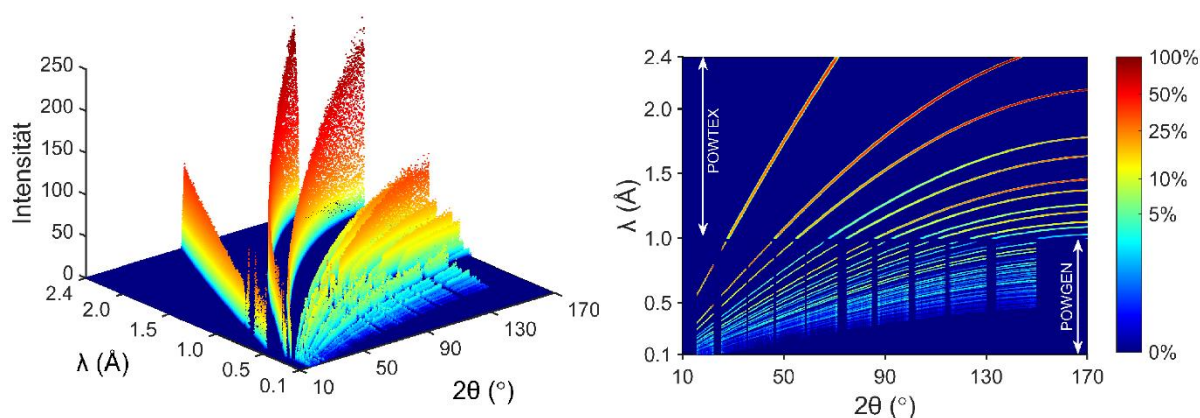


Abbildung 27: Kombiniertes Diffraktogramm aus der Messung am Instrument POWGEN und den simulierten Daten für das Instrument POWTEX. Die Intensität beider Diffraktogramme wurde normiert.

Extrahiert man nun analog der Vorgehensweise für die am Instrument POWGEN gemessenen Datensätze die Halbwertsbreiten von drei Reflexen an unterschiedlichen Positionen innerhalb des zweidimensionalen Diffraktogramms, so ergeben sich für das Instrument POWTEX für ein lineares 2θ - λ -Binning die in Tabelle 8 gezeigten Werte. Durch das unterschiedliche Wellenlängenband der beiden Messungen sind die extrahierten Halbwertsbreiten für beide Instrumente nicht direkt miteinander vergleichbar. Es zeigt sich, dass sowohl die Nutzung eines höheren Wellenlängenbandes als auch die im Vergleich zu POWGEN etwas geringere Auflösung von POWTEX dazu führen, dass die Halbwertsbreite in geringerem Maße durch das verwendete Binning-Schema beeinflusst wird. Während die maximale Änderung der Halbwertsbreite für POWGEN bei ca. 200% liegt (siehe Tabelle 4 auf Seite 70), ergibt sich für das Instrument POWTEX nach Tabelle 8 eine maximale Änderung von 15%.

Wendet man nun auf die für POWTEX simulierten Daten ein d - $d_{\perp}$ -Binning an, bei dem für jedes $d_{\perp}$ -Bin das gleiche quasilogarithmische d -Binning verwendet wird, so erhält man die in Tabelle 9 zusammengefassten Ergebnisse. An dieser Stelle wurden nur Datensätze mit 40 $d_{\perp}$ -Schnitten ausgewertet (Bin-Größe = 0,0565 Å), da sich bereits bei der Analyse der POWGEN-Daten gezeigt hatte, dass die Anzahl der $d_{\perp}$ -Schnitte nahezu keinen Einfluss auf die Halbwertsbreite hatte.

Tabelle 8: Vergleich von Halbwertsbreite und Anzahl an Datenpunkten pro Halbwertsbreite von drei ausgewählten Reflexen in Abhängigkeit von der 2θ - und λ -Bingröße für die mit POWTEX-Parametern simulierte Diamantprobe. Gewählte Datenpunkte liegen im Bereich $2.28 \text{ \AA} < d_{\perp} < 2.32 \text{ \AA}$.

Binning		$d = 2.059 \text{ \AA}$		$d = 1.076 \text{ \AA}$		$d = 0.603 \text{ \AA}$	
$\Delta 2\theta (^{\circ})$	$\Delta \lambda (\text{\AA})$	$\frac{\#}{\Delta d}$	$\Delta d (\text{\AA}) \times 10^{-2}$	$\frac{\#}{\Delta d}$	$\Delta d (\text{\AA}) \times 10^{-2}$	$\frac{\#}{\Delta d}$	$\Delta d (\text{\AA}) \times 10^{-2}$
0,05	0,0005	1212	2,23(2)	782	0,400(4)	252	0,212(7)
0,1	0,001	304	2,24(2)	196	0,402(3)	63,3	0,213(8)
0,2	0,001	153	2,26(2)	98,0	0,406(4)	32,4	0,212(7)
0,4	0,001	75,3	2,35(3)	49,3	0,420(4)	15,8	0,215(10)
0,1	0,002	153	2,24(2)	98,1	0,408(4)	32,1	0,220(7)
0,2	0,002	76,9	2,26(3)	49,4	0,411(4)	15,9	0,218(8)
0,4	0,002	38,1	2,35(3)	24,8	0,425(4)	7,99	0,221(10)
0,1	0,004	75,3	2,26(3)	49,1	0,428(4)	17,4	0,245(9)
0,2	0,004	37,8	2,28(3)	25,0	0,431(5)	8,78	0,245(9)
0,4	0,004	19,4	2,37(4)	12,1	0,444(6)	4,38	0,25(2)

Tabelle 9: Vergleich von Halbwertsbreite und Anzahl an Datenpunkten pro Halbwertsbreite von drei ausgewählten Reflexen in Abhängigkeit von der $d_{\perp}$ - und d -Bingröße für die mit POWTEX-Parametern simulierte Diamantprobe. Zur Auswertung genutzte Datenpunkte liegen bei $d_{\perp} = 2,30 \text{ \AA}$.

Binning		$d = 2.059 \text{ \AA}$		$d = 1.076 \text{ \AA}$		$d = 0.603 \text{ \AA}$	
$\Delta d_{\perp}$	Δ	$\frac{\#}{\Delta d}$	$\Delta d (\text{\AA}) \times 10^{-2}$	$\frac{\#}{\Delta d}$	$\Delta d (\text{\AA}) \times 10^{-2}$	$\frac{\#}{\Delta d}$	$\Delta d (\text{\AA}) \times 10^{-2}$
0,0565	0,0004	27,7	2,26(4)	9,81	0,412(6)	9,19	0,22(1)
0,0565	0,0008	14,0	2,27(6)	5,06	0,415(9)	4,71	0,22(2)
0,0565	0,0016	7,19	2,27(8)	2,66	0,43(2)	2,49	0,22(3)

Die Halbwertsbreiten aller untersuchten Reflexe sind im Rahmen der Standardabweichung gleich groß, und somit hat das verwendete d -Binning keinen Einfluss auf die Breite der Reflexe. Es ergibt sich jedoch auch hier eine unterschiedliche Anzahl an Datenpunkten pro voller Halbwertsbreite. Wählt man nun das auflösungsangepasste Binning nach Gleichung (5.16) auf Seite 72 mit 3, 5 und 10 Punkten pro voller Halbwertsbreite, so erhält man für eine $d_{\perp}$ -Bin-Größe von $0,0565 \text{ \AA}$ (40 Schnitte) die in Tabelle 10 wiedergegebenen Werte.

Tabelle 10: Vergleich von Halbwertsbreite und Anzahl an Datenpunkten pro Halbwertsbreite von drei ausgewählten Reflexen in Abhängigkeit von der $d_{\perp}$ -Bingröße und eines für jedes $d_{\perp}$ -Bin angepassten d -Binning für die mit POWTEX-Parametern simulierte Diamantprobe. Zur Auswertung genutzte Datenpunkte liegen bei $d_{\perp} = 2,30 \text{ \AA}$.

Binning		$d = 2.059 \text{ \AA}$		$d = 1.076 \text{ \AA}$		$d = 0.350 \text{ \AA}$	
$\Delta d_{\perp}$	Δ_{Div}	$\frac{\#}{\Delta d}$	$\Delta d (\text{\AA}) \times 10^{-2}$	$\frac{\#}{\Delta d}$	$\Delta d (\text{\AA}) \times 10^{-2}$	$\frac{\#}{\Delta d}$	$\Delta d (\text{\AA}) \times 10^{-2}$
0,0565	3	3,10	2,3(1)	2,91	0,42(1)	3,36	0,22(2)
0,0565	5	4,93	2,3(1)	4,68	0,42(1)	5,46	0,22(2)
0,0565	10	9,47	2,27(7)	9,06	0,412(7)	10,8	0,22(1)

Auch hier ist innerhalb der Standardabweichung keine Abhängigkeit der Halbwertsbreite vom verwendeten Binning-Schema zu erkennen. Wegen der insgesamt geringeren Auflösung im Vergleich zu POWGEN entstehen bei Durchführung eines auflösungsangepassten Binning Datensätze mit deutlich weniger Datenpunkten. Ein für POWTEX mit zehn $d_{\perp}$ -Schnitten und 3 Datenpunkten pro FWHM erstellter Datensatz besitzt daher nur 6328 Datenpunkte, vergleichbar mit einem eindimensionalen Datensatz am Instrument POWGEN. Wählt man vierzig $d_{\perp}$ -Schnitte und 10 Punkte pro FWHM, so umfasst ein solcher Datensatz auch hier schon 84380 Datenpunkte. Analog der Vorgehensweise für POWGEN werden auch für POWTEX im weiteren Verlauf vornehmlich Datensätze mit vierzig $d_{\perp}$ -Schnitten und $\Delta_{\text{Div}} = 10$ verwendet, da diese einen optimalen Kompromiss zwischen ausreichender Statistik pro Datenpunkt, Genauigkeit der Profilbeschreibung und Rechenaufwand darstellen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass ein 2θ - λ -Binning für den zweidimensionalen Fall nur bedingt geeignet ist, da die Größe der Bins hier einen erheblichen Einfluss auf die Form und Breite der Reflexe hat. Durch Verwendung des neu vorgestellten, auflösungsangepassten d - $d_{\perp}$ -Binning kann nicht nur die Anzahl der Datenpunkte erheblich reduziert, sondern erstmalig auch eine konstante Punktdichte von 5–10 Datenpunkten pro voller Halbwertsbreite realisiert werden. Auf einem solchen Binning-Schema basierende Datensätze sind daher für eine Auswertung anhand der Rietveld-Methode zu bevorzugen.

5.3. Untergrundbeschreibung

Der bei Beugungsexperimenten zu beobachtende Untergrund wird durch alle detektierten Neutronen hervorgerufen, die nicht aufgrund von elastischer (Einfach-)Streuung des Primärstrahls an der Probe zu den Reflexintensitäten beitragen. Derartige Beiträge stammen z. B. von inkohärenter Streuung an der Probe, Streuung an anderen Komponenten des Instruments sowie der Sekundärstrahlung anderer Instrumente. Zur Reduktion des Untergrundes können bauliche Maßnahmen (z. B. Abschirmungen) oder der Einsatz von Kollimatoren genutzt werden. Zusätzlich wird standardmäßig eine Leermessung des Probenhalters durchgeführt, die dann von der eigentlichen Probenmessung subtrahiert wird. So bleibt im Idealfall nur die durch die Probe hervorgerufene inkohärente Streuung, deren Anteil von Element zu Element (und sogar von Isotop zu Isotop) unterschiedlich ist. So hat Wasserstoff (^1H) einen sehr hohen inkohärenten Streuquerschnitt (80,27 barn), während Deuterium (^2H) einen wesentlich kleineren inkohärenten Streuquerschnitt aufweist (2,05 barn). Da der inkohärente Streuquerschnitt wellenlängenabhängig ist, beziehen sich die angegebenen Werte auf eine Wellenlänge von 1,798 Å (Sears, 1992). Um bei wasserstoffreichen Proben ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu bekommen, werden daher vorzugsweise deuterierte Proben verwendet. Ist eine Verwendung deuterierter Proben aus Kostengründen oder wegen der wissenschaftlichen Fragestellung nicht möglich, so ist für die Auswertung der aufgenommenen Diffraktogramme eine möglichst akkurate Beschreibung des Untergrundes erforderlich. Bei Verwendung eindimensionaler Diffraktogramme stehen in den gängigen Rietveld-Programmen eine große Auswahl an unterschiedlichen Funktionalen zur Verfügung, um den Untergrund zu beschreiben. Üblicherweise werden Polynome unterschiedlichen Grades, Tschebyschow(Chebyshev)-Polynome oder auch ein durch lineare Interpolation zwischen manuell selektierten Stützpunkten erzeugter Untergrund genutzt. Für die Beschreibung des Untergrundes winkel- und wellenlängen-dispersiver Diffraktogramme wird im folgenden zunächst der Untergrund einer an POWGEN gemessenen Diamantprobe untersucht. Anschließend soll im Vergleich der Untergrund einer wasserstoffreichen Probe (RbCN_3H_4) untersucht sowie die Besonderheiten und Unterschiede dargestellt werden.

5.3.1 Untergrund einer am Instrument POWGEN gemessenen Diamantprobe

Kohlenstoff besitzt einen inkohärenten Streuquerschnitt von 0.001 barn, der im Vergleich zu seinem kohärenten Streuquerschnitt von 5,551 barn vernachlässigt werden kann. Trotzdem tritt auch hier aufgrund von Störstrahlung und weiteren physikalischen Prozessen ein geringer Untergrund auf, der bei der Rietveld-Verfeinerung berücksichtigt werden muss. Um den Untergrund der vermessenen Diamantprobe besser analysieren zu können, werden zunächst alle Datenpunkte verworfen, die Intensitätsbeiträge von den im Diffraktogramm vorhandenen Reflexen enthalten. Zu diesem Zweck werden alle Datenpunkte aus dem Datensatz entfernt, die innerhalb von sechs vollen Halbwertsbreiten (Δd) um die jeweiligen Zentralwerte d_{hkl} aller Reflexe liegen. Der so entstandene Datensatz sollte nur noch Datenpunkte enthalten, deren Intensitätsbeiträge rein dem Untergrund zugeordnet werden können. Ein Vergleich zwischen dem ursprünglichen und dem bereinigten Datensatz ist in Abbildung 28 zu sehen.

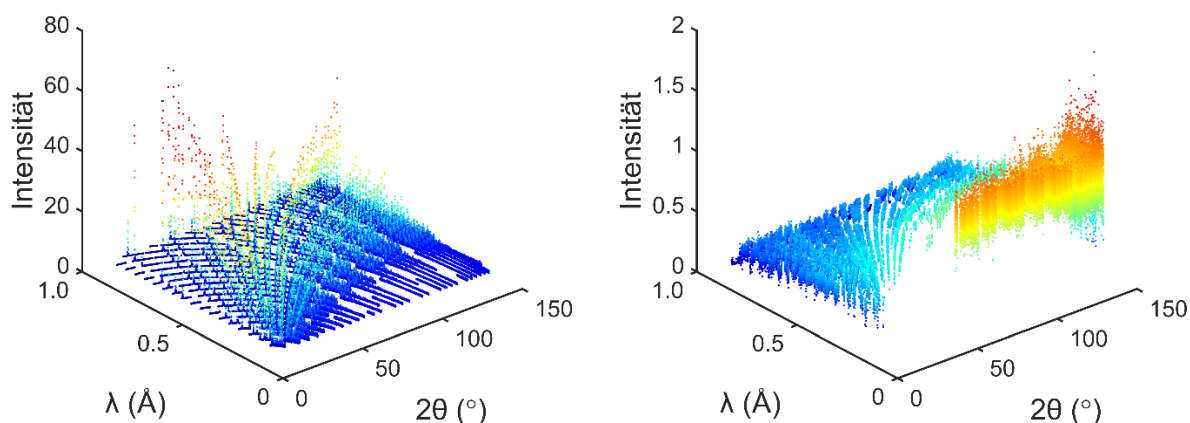


Abbildung 28: Gegenüberstellung von komplettem Diffraktogramm (links) und um die zu Reflexen beitragenden Punkte bereinigtem Diffraktogramm (rechts) einer an POWGEN vermessenen Diamantprobe.

Insgesamt weist die Messung der Diamantprobe unter Nutzung eines Wellenlängenbandes von $0,15 \text{ \AA} < \lambda < 1,0 \text{ \AA}$ nur einen sehr geringen Untergrund auf, der zu einem guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis führt. Im rechten Teil von Abbildung 28 ist eine Abhängigkeit der Untergrundintensität von der Wellenlänge erkennbar, die sich in einer Zunahme des Untergrundes vor allem zu kleineren Wellenlängen hin äußert. Gleichzeitig ist im selben Wellenlängenbereich auch ein erhöhtes Rauschen vorhanden, das auf den geringeren Quellneutronenfluss bei kleineren Wellenlängen zurückzuführen ist und im Bereich kleiner d -Werte zu einem schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnis führt.

Die Abhängigkeit von 2θ ist wegen des isotropen Verhaltens des inkohärenten Streuquerschnitts deutlich weniger ausgeprägt als in λ -Richtung und lässt auf einen annähernd konstanten Verlauf schließen.

In aktuellen Rietveld-Programmen wird zur mathematischen Beschreibung des Untergrundverlaufs häufig auf Polynome zurückgegriffen. So wird im Programm GSAS II standardmäßig ein Tschebyschow-Polynom zur Korrektur des Untergrundes verwendet, das erweitert auf den zweidimensionalen Fall die folgende Form annimmt

$$B_i = P_0 + \sum_{n=1}^m P_{2\theta,n} \cdot \left(\frac{2 \cdot (2\theta_i - 2\theta_{min})}{(2\theta_{max} - 2\theta_{min})} \right)^n + \sum_{k=1}^l P_{\lambda,k} \cdot \left(\frac{2 \cdot (\lambda - \lambda_{min})}{(\lambda_{max} - \lambda_{min})} \right)^k. \quad (5.17)$$

Hier stellen B_i die Intensität des Untergrundes am Punkt i und P_0 , $P_{2\theta,n}$ sowie $P_{\lambda,k}$ verfeinerbare Parameter dar.

Für eine Anpassung nach obiger Gleichung werden aufgrund der unterschiedlich ausgeprägten Abhängigkeiten zunächst ein Parameter für die 2θ - und vier Parameter für die λ -Abhängigkeit verwendet. Insgesamt besitzt eine solche Funktion demnach sechs Parameter, von denen einer (P_0) als zusätzliche Stützstelle für die Entwicklung des Polynoms benötigt wird. Das Ergebnis einer solchen Anpassung an die im rechten Teil von Abbildung 28 (Seite 81) gezeigten Daten ergibt die in Tabelle 11 zusammengefassten Ergebnisse.

In Abbildung 29 ist der gemessene Untergrund mit zugehöriger Hyperfläche der Anpassung anhand der oben ermittelten Parameter zusammen mit dem Untergrund nach Subtraktion der Funktionswerte des erhaltenen Polynoms dargestellt. Größere Abweichung treten vor allem bei kleinen Wellenlängen auf. Gerade im Randbereich der Winkelabdeckung des Detektors werden diese noch einmal durch die geringe Anzahl an vorhandenen Detektorpixeln verstärkt. Über das gesamte Diffraktogramm erhält man auf diese Weise eine sehr gute Anpassung an den gemessenen Untergrund, so dass die hier gezeigte Vorgehensweise für eine spätere Rietveld-Verfeinerung winkel- und wellenlängendispersiver Datensätze genutzt werden kann.

Tabelle 11: Parameter der Anpassung nach Gleichung (5.17) an den Untergrund einer an POWGEN gemessenen Diamantprobe.

Parameter	Wert nach der Anpassung
P_0	0,289(3)
$P_{2\theta,1}$	0,0550(2)
$P_{\lambda,1}$	-0,300(5)
$P_{\lambda,2}$	0,61(1)
$P_{\lambda,3}$	-0,103(7)
$P_{\lambda,4}$	-0,54(1)
R^2	0,943

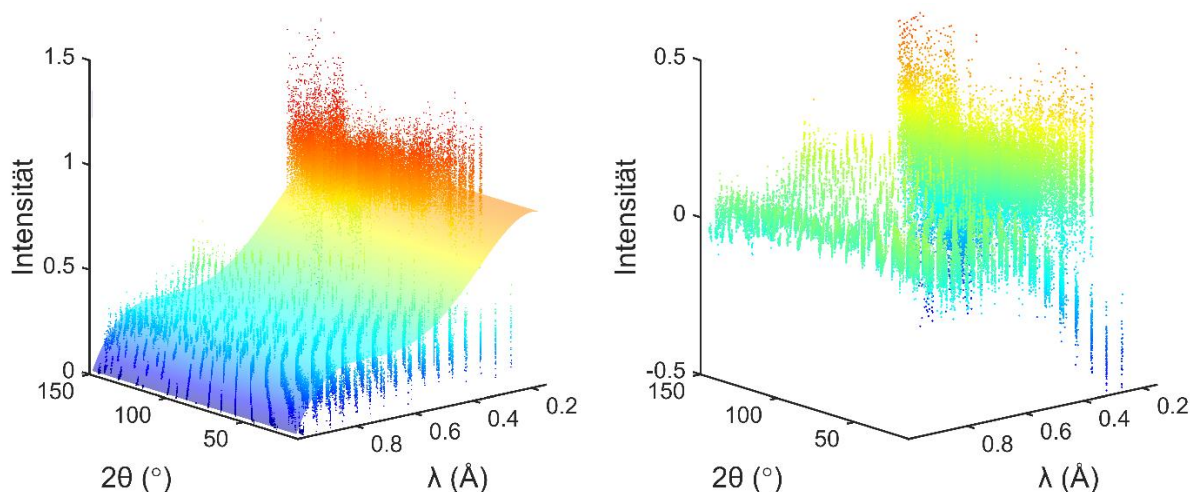


Abbildung 29: Untergrundkorrektur einer am Instrument POWGEN gemessenen Diamantprobe. Links: Untergrund mit eingezeichneter Hyperfläche des angepassten Polynoms. Rechts: Untergrund nach Subtraktion der jeweiligen Funktionswerte des Polynoms ($I_i - B_i$).

5.3.2 Untergrund einer am Instrument POWGEN gemessenen RbCN_3H_4 -Probe

Rubidium-Guanidinat, RbCN_3H_4 , zeichnet sich durch einen hohen molaren Wasserstoffanteil von etwa 44% aus und weist daher erwartungsgemäß einen höheren Untergrund auf. Das Diffraktogramm der am Instrument POWGEN vermessenen Rubidium-Guanidinat Probe ist zusammen mit dem bereinigten Datensatz in Abbildung 30 wiedergegeben.

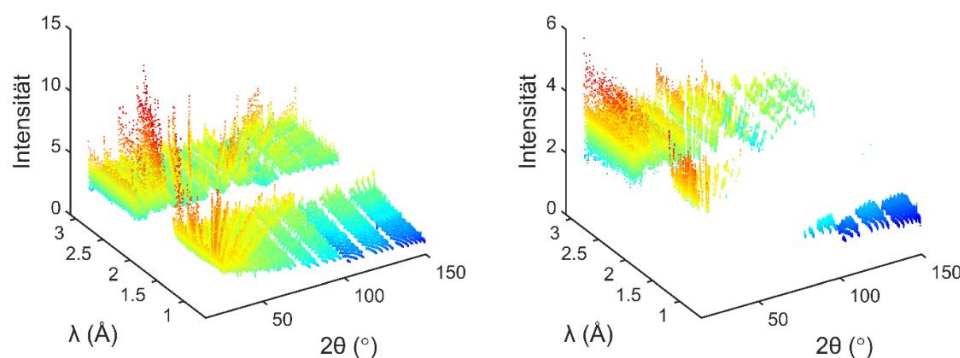


Abbildung 30: Gegenüberstellung von komplettem Diffraktogramm (links) und um die zu Reflexen beitragenden Punkte bereinigtem Diffraktogramm (rechts) einer an POWGEN vermessenen Rubidiumguanidinat-Probe. Kombinierte Darstellung zweier Messungen unter Verwendung unterschiedlicher Wellenlängenbänder.

Gegenüber der Diamantmessung fällt insbesondere im Randbereich der einzelnen Detektorelemente ein erhöhtes Rauschen auf, weshalb zur Erstellung der obigen Abbildung und zur besseren Charakterisierung des Untergrundes zunächst weitere Datenpunkte aus detektorrandnahen Winkelbereichen verworfen wurden (vergleiche Kapitel 4.3.8 auf Seite 54). Die Datenpunkte im Winkelbereich von $102^\circ < 2\theta < 114^\circ$ liegen zudem deutlich tiefer als die Datenpunkte der umgebenden Winkelbereiche. Dies deutet auf eine fehlerhafte Normalisierung mit Hilfe der zusätzlichen Vanadium-Messung hin. Da der Fehler in beiden Wellenlängenbändern auftaucht scheint es sich hier um eine grundsätzliche Ursache zu handeln, deren Erklärung sich nachträglich allerdings nicht mehr finden lässt. Im Bereich sehr kleiner d -Werte (hoher Streuwinkel und kleine Wellenlängen) wurde ein Teil der Datenpunkte trotz vorhandener Reflexe zur Beschreibung des Untergrundes herangezogen, da wegen des Lorentzfaktors ($\sim d^4$) die Intensitätsbeiträge dieser Reflexe zum Untergrund vernachlässigbar sind. Gegenüber der Diamantmessung zeigt sich ein höherer Untergrund mit gegenläufigem Intensitätsverlauf. Für RbCN_4H_4 nimmt der Untergrund zu kleinen Wellenlängen hin ab. Dies ist auf den Unterschiedlichen Ursprung des Untergrundes zurückzuführen. Während bei der Diamant-Messung hauptsächlich Stör- und Hintergrundstrahlung zum Untergrund beitragen, ist beim RbCN_3H_4 die inkohärente Streuung am Wasserstoff ausschlaggebend. Hier zeigt sich deutlich die Abhängigkeit des inkohärenten Streuquerschnitts für ^1H von der Wellenlänge. Durch die niedersymmetrische Raumgruppe von RbCN_3H_4 ($Pnma$) sind vor allem im unteren Wellenlängenband ($0.55 \text{ \AA} < \lambda < 1.55 \text{ \AA}$) deutlich mehr Reflexe vorhanden, so dass nach Eliminierung der zu Reflexen beitragenden Datenpunkte nur noch eine geringe Anzahl an Daten übrigbleibt. An den

resultierenden Datensatz wurde anschließend wieder eine Anpassung mittels Tschebyschow-Polynom vorgenommen. Die resultierenden Parameter und die daraus errechnete Hyperfläche des angepassten Untergrundes sind in Tabelle 12 und Abbildung 31 wiedergegeben.

Tabelle 12: Parameter der Anpassung nach Gleichung (5.17) an den Untergrund einer an POWGEN gemessenen Rubidiumguanidinat-Probe.

Parameter	Wert nach der Anpassung
P_0	2,56(2)
$P_{2\theta,1}$	-0,278(8)
$P_{\lambda,1}$	-0,27(2)
$P_{\lambda,2}$	-0,80(7)
$P_{\lambda,3}$	0,86(3)
$P_{\lambda,4}$	0,20(6)
R^2	0,852

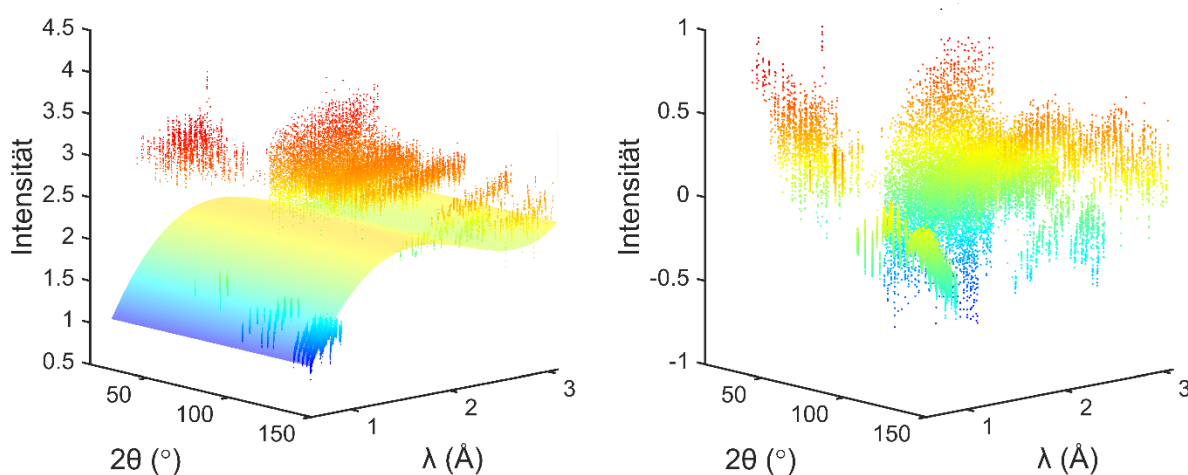


Abbildung 31: Untergrundkorrektur einer am Instrument POWGEN gemessenen RbCN_3H_4 -Probe. Links: Untergrund mit eingezeichneter Hyperfläche des angepassten Polynoms. Rechts: Untergrund nach Subtraktion der jeweiligen Funktionswerte des Polynoms ($I_i - B_i$).

Die Anpassung des Polynoms an den Untergrund ist bei RbCN_3H_4 mit einem R^2 -Wert von 0,852 deutlich schlechter als bei der Diamant-Messung. Es zeigen sich auch hier die größten Abweichungen im Randbereich der Winkelabdeckung. Erschwerend für eine genaue Auswertung des Untergrundverlaufs wirkt sich beim RbCN_3H_4 auch die unzureichende Datenlage im kleineren der beiden verwendeten Wellenlängenbänder

sowie die fehlerhafte Normierung aus. Die Standardabweichungen der ermittelten Parameter sind dementsprechend auch deutlich höher als bei der Diamant-Probe.

Für eine Ermittlung der Wellenlängenabhängigkeit des inkohärenten Streuquerschnitts anhand der $\text{Rb}(\text{CN}_3\text{H}_4)$ -Messung reicht die Qualität der Messung aufgrund der unzureichenden Normalisierung und der geringen Datendichte im kleineren Wellenlängenband nicht aus. Zu diesem Zweck müssten erneute Messungen an wasserstoffreichen Systemen mit hoher Symmetrie oder an amorphen Proben über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden. Eine derart eingehende Analyse der Wellenlängenabhängigkeit des inkohärenten Streuquerschnitts von Wasserstoff hätte den Rahmen dieser Arbeit gesprengt. Erste Arbeiten hierzu finden sich jedoch in der Literatur (Howard, et al., 1987), wo ein Ansatz zur Beschreibung des Absorptionsquerschnitts von Wasserstoff in Abhängigkeit der Wellenlänge an gepulsten Neutronenquellen beschrieben wird. Anhand einer Probe von $[\text{ReH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)_2\{\text{P}(\text{i-Pr})_2\text{Ph}\}_2]$ wurde dort folgender Zusammenhang gefunden,

$$\sigma_{\text{abs,H}} = 19,2 \cdot \lambda + 20,6 \quad (5.18)$$

wobei unter Verwendung von Å als Einheit der Wellenlänge der Absorptionsquerschnitt in barn ($1 \text{ barn} = 1 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$) ermittelt wird. Für eine Wellenlänge von 1,798 Å ergibt sich demnach ein Wert von 55,12 barn, der nicht mit dem in der Literatur angegebenen Wert von 80,26 barn übereinstimmt. Inwieweit sich dieser Ansatz auf zweidimensionale Datensätze übertragen und erweitern lässt, muss zukünftig geprüft werden.

5.4. Instrumentparametrisierung

Für eine Rietveld-Verfeinerung müssen die Abhängigkeiten der einzelnen in die Berechnung des Diffraktogramms eingehenden Parameter von den genutzten Streuvariablen bekannt sein. Bei Übergang zur Verfeinerung winkel- und wellenlängendispersiver Diffraktogramme können manche der sonst nur von einer Variablen abhängenden Parameter nun Funktionen von zwei unabhängigen Variablen werden. Im vorangegangenen Kapitel wurde zum Beispiel der Untergrund in Abhängigkeit von zwei Variablen parametrisiert. Gleiches gilt auch für die Breite der Reflexe im winkel- und wellenlängendispersiven Fall, die sich nach Gleichung (3.45) auf Seite 29 in Abhängigkeit vom Streuwinkel 2θ **und** der Wellenlänge λ (aus der Flugzeit ableitbar) berechnen lässt. Die Einflüsse des Instrumentes auf all diese Parameter müssen für eine erfolgreiche

Verfeinerung des Strukturmodells und eine Modellierung probenabhängiger Einflüsse bereits im Vorfeld möglichst genau bestimmt werden. Daher kommen bei der Bestimmung dieser Parameter standardisierte Proben zum Einsatz, die möglichst keinerlei zusätzliche Probeneffekte (aufgrund von Korngröße, Stauchung, Dehnung, etc.) aufweisen, die sich auf Form oder Breite der Reflexe auswirken. Üblicherweise werden hierzu Diamant-, NAC-, oder LaB₆-Proben verwendet. Sind die instrumentellen Einflüsse auf die einzelnen Parameter bestimmt, werden sie in einem sogenannten „*Instrument Resolution File*“ hinterlegt. Dieses kann dann in den einzelnen Rietveld-Programmen eingelesen werden und dient als Basis für die Berechnung der Profilform. Während der Verfeinerung sollten diese Parameter idealerweise unverändert bleiben und Abweichungen von der im gemessenen Datensatz vorhandenen Profilform nur anhand der Modellierung zusätzlicher Probeneffekte beschrieben werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher zunächst eine Parametrisierung anhand einer Diamantprobe durchgeführt. Diese zeichnet sich wegen der hochsymmetrischen Raumgruppe ($Fd\bar{3}m$) durch eine relativ geringe Anzahl an Reflexen aus, was die anfängliche Auswertung stark vereinfacht. Anschließend wurde die so gewonnene analytische Beschreibung des Reflexverlaufs anhand einer NAC-Messung überprüft und optimiert.

5.4.1 Vorgehensweise bei der Parametrisierung

Die Profilform hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab, die bereits in Kapitel 3.4 (Seite 23) beschrieben wurden. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Datensätze stammen von den zwei konzeptionell unterschiedlichen Flugzeitdiffraktometern POWTEX und POWGEN, deren Instrumentenauslegung ausführlich in Kapitel 3.5 (Seite 29) beschrieben wurde. Durch das Zusammenspiel der einzelnen Komponenten entsteht so bei POWTEX eine Reflexform, die sich durch die Summe aus zwei um den gleichen Betrag δ von der zentralen Reflexlage verschobenen Gaußkurven mit gleicher Halbwertsbreite beschreiben lässt

$$\frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \left(e^{-\frac{4 \ln 2}{H^2} (d - d_{hkl} + \delta)^2} + e^{-\frac{4 \ln 2}{H^2} (d - d_{hkl} - \delta)^2} \right). \quad (5.19)$$

Am Instrument POWGEN hingegen wird für die Beschreibung der Reflexform auf eine pseudo-Voigt-Funktion zurückgegriffen, die zusätzlich mit zwei Exponentialfunktionen, den sogenannten „*back-to-back-exponentials*“, gefaltet wird (siehe Gleichung (3.38) auf

Seite 27). Die Reflexformen sind qualitativ zusammen mit ihren jeweils benötigten Parametern in Abbildung 32 dargestellt.

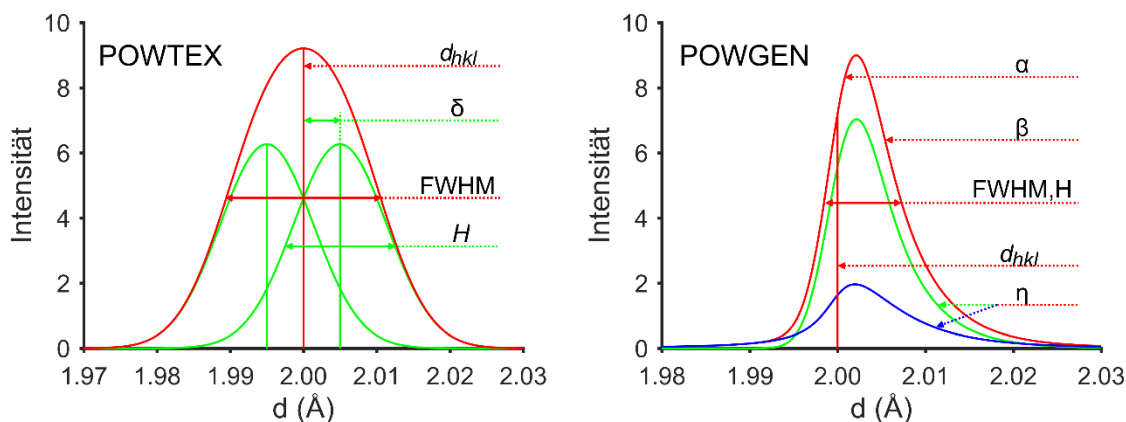


Abbildung 32: Entstehende Profilform für POWTEX (links) und für POWGEN (rechts). Die für die Berechnung der Profilform nötigen Parameter sind jeweils angegeben. Die rote Kurve repräsentiert die Einhüllende der beitragenden Einzelkurven (grün und blau).

Zur Beschreibung der Reflexform für POWTEX wird also die Halbwertsbreite H der einzelnen Gaußkurven sowie der Betrag δ , um den die einzelnen Gaußkurven von der Reflexlage verschoben sind, benötigt. Für die Profilbeschreibung am Instrument POWGEN sind bereits vier Parameter nötig, die Halbwertsbreite H der Einhüllenden, der Mischungsparameter η der pV-Funktion sowie der Anstiegsparemeter α und der Abklingparemeter β der Exponentialfunktionen.

Die grundlegende Vorgehensweise bei der Bestimmung der Parameter an unterschiedlichen Punkten im zweidimensionalen Diffraktogramm ist für beide Instrumente gleich. Die gemessenen Datensätze werden zunächst, wie in Kapitel 5.2 (Seite 69) beschrieben, entlang d und $d_{\perp}$ gebinnt. Für die in den nachfolgenden Kapiteln gezeigten Auswertungen wurden Datensätze verwendet, bei denen jeweils vierzig $d_{\perp}$ -Schnitte vorhanden sind und die entlang d ungefähr zehn Datenpunkte pro voller Halbwertsbreite aufweisen.

Anschließend wurde für jeden $d_{\perp}$ -Schnitt eine LeBail-artige Anpassung (Le Bail, et al., 1988) der vorhandenen Reflexe durchgeführt, so dass für jeden Reflex ein eigener Satz an Parametern in Abhängigkeit von $d_{\perp}$ und vom Zentralwert d_{hkl} jedes Reflexes erhalten wurde. Über Gleichung (5.10) auf Seite 67 kann jedes d - $d_{\perp}$ -Paar wieder in die korrespondierenden 2θ - und λ -Werte umgerechnet werden, so dass der Verlauf jedes Parameters wahlweise in Abhängigkeit von 2θ , λ , d und/oder $d_{\perp}$ beschrieben werden

kann. Diese Vorgehensweise ist für einen Datensatz von POWTEX schematisch noch einmal in Abbildung 33 dargestellt.

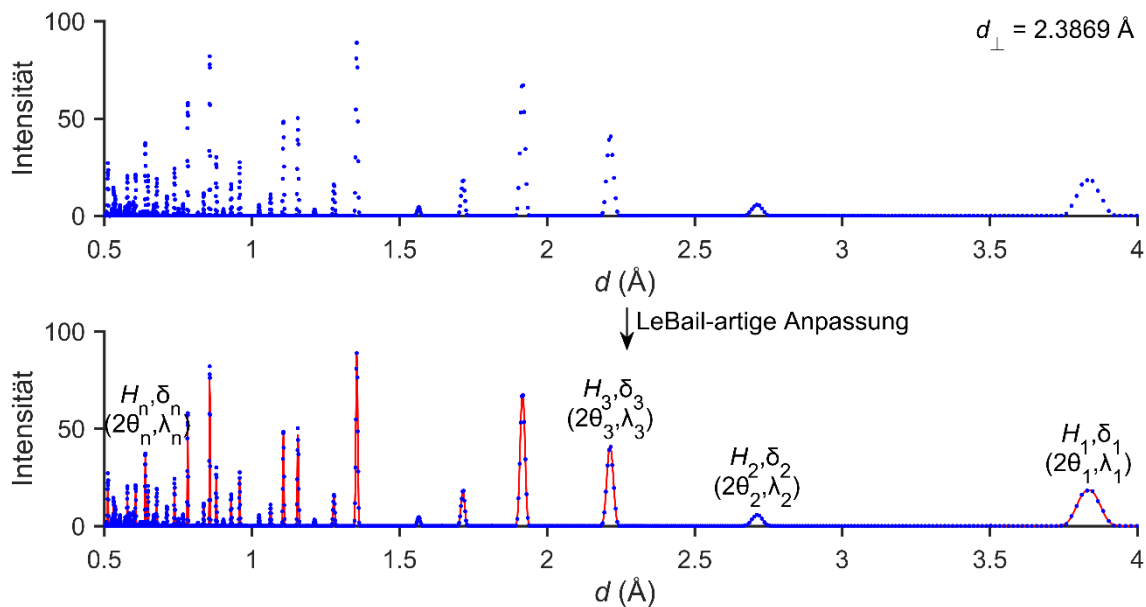


Abbildung 33: Schematische Darstellung der Extraktion relevanter Profilparameter aus einzelnen $d_{\perp}$ -Schnitten. Jeder Reflex wurde mit einem eigenen Satz an Parametern (H_i, δ_i) angepasst.

Um selbst bei kleinen d -Werten, bei denen die einzelnen Reflexe zum Teil stark überlappen, noch eine gute Anpassung zu erhalten, mussten für die Anpassung der einzelnen Parameter bereits gute Startwerte vorgegeben werden. Diese wurden entweder aus den Parametrisierungen der eindimensionalen Profilkurven oder aber durch vorherige Analyse kleiner Datensätze mit wenigen Reflexen abgeleitet.

5.4.2 Parametrisierung der Profilkurve des Instruments POWTEX

Extrahiert man alle zur Beschreibung der Profilkurve nötigen Parameter – im Fall von POWTEX also die Halbwertsbreite und den Betrag δ des Versatzes der Einzelkurven – an unterschiedlichen Stellen des winkel- und wellenlängendispersiven Diffraktogramms, so erhält man für die Auswertung eines simulierten Diffraktogramms einer Diamantprobe die in Abbildung 34 gezeigten Verläufe.

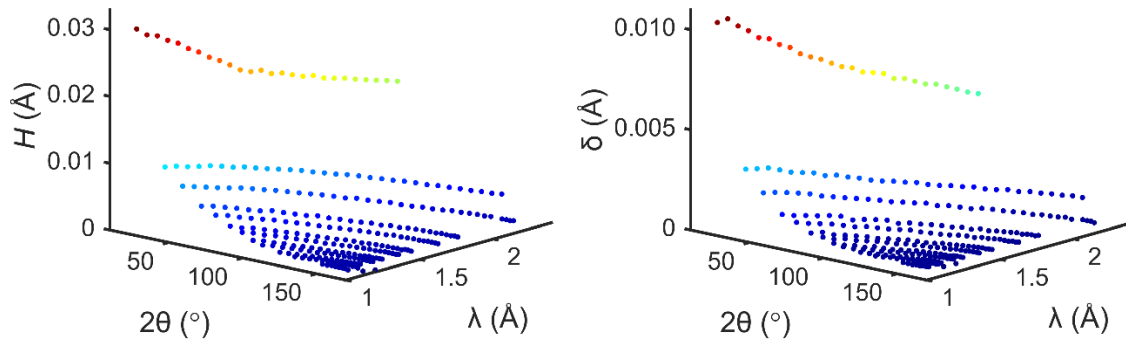


Abbildung 34: Verlauf der Breite H und des Versatzes δ der beiden zur Profilform an POWTEX beitragenden Einzelkurven.

Für die Halbwertsbreite der Teilgaußkurven wird ersichtlich, dass nach Gleichung (3.45) auf Seite 29 der Kotangens des Streuwinkels im Bereich kleiner Streuwinkel der dominierende Faktor ist. Bei großen Streuwinkeln ($\lim_{\theta \rightarrow 0} (\cot \theta) = 0$) hingegen ist der Term $\frac{\Delta t}{t}$ auflösungsbestimmend. Da aufgrund der Pulserzeugung an POWTEX die Zeitauflösung Δt unabhängig von der Wellenlänge ist ($\Delta t = \text{const.}$) sollte die Breite der Reflexe mit zunehmender Wellenlänge ($\equiv$ größerer Flugzeit) abnehmen. Da im linken Teil von Abbildung 34 jedoch nicht $\frac{\Delta d}{d}$ sondern $H (\equiv \Delta d)$ aufgetragen ist, werden die Werte bei gleichem Winkel zu höheren Wellenlängen ($\equiv$ höherem d -Wert) hin größer. Für δ ist ein sehr ähnlicher Verlauf zu erkennen. Dies ist auch zu erwarten, da H und δ zusammen die Halbwertsbreite FWHM des Gesamtreflexes bestimmen. Der Wert des Versatzes δ beträgt dabei über den gesamten untersuchten Bereich in etwa ein Drittel des Wertes von H .

Da über Gleichung (3.45) eigentlich die Reflexbreite der Einhüllenden beschrieben wird, soll zunächst versucht werden, den Verlauf der Gesamtbreite FWHM analytisch zu beschreiben. Hierzu müssen die einzelnen Beiträge zu Gleichung (3.45) abgeschätzt werden. Im Idealfall lassen sich diese auf wenige spezifische Eigenschaften des Instruments und der Probe zurückführen.

Die Winkelauflösung $\Delta\theta$ setzt sich im allgemeinen aus drei Komponenten zusammen. Hierzu zählen die Auflösung der einzelnen Detektorpixel $\Delta\theta_{\text{Detektor}}$, der Schattenwurf durch die Probe $\Delta\theta_{\text{Probe}}$ und die durch die Form und Beschichtung des Neutronenleiters hervorgerufene Divergenz des Neutronenstrahls $\Delta\theta_{\text{Divergenz}}$. Sind diese Beiträge normalverteilt, kann der Gesamtbeitrag $\Delta\theta$ über

$$\Delta\theta = \sqrt{\Delta\theta_{\text{Detektor}}^2 + \Delta\theta_{\text{Probe}}^2 + \Delta\theta_{\text{Divergenz}}^2} \quad (5.20)$$

abgeschätzt werden. Für die Simulation der Datensätze mit Hilfe des Programmpaketes VITESS war der Detektor in einem sogenannten „Monitor-Modus“ implementiert, bei dem der Detektionsort jedes Neutrons durch den Schnittpunkt seiner Flugbahn mit der Detektoroberfläche bestimmt wurde. Der Detektor hat daher bei den hier berechneten Diffraktogrammen keinen Einfluss auf die Auflösung, wodurch der erste Term aus Gleichung (5.20) wegfällt.

Der Schattenwurf durch die Probe kann über die Abmessungen der Probe und den Abstand zum Detektor angenähert werden

$$\Delta\theta_{\text{Probe}} = 0,5 \cdot \arctan \frac{0,00433 \text{ m}}{L_2}. \quad (5.21)$$

Hier ist L_2 der Flugweg von der Probe bis zur Detektoroberfläche, der auch sekundärer Flugweg genannt wird. Dieser ist wegen der zylindrischen Detektorgeometrie vom Streuwinkel abhängig und kann anhand der nachfolgenden Fallunterscheidung berechnet werden:

$$2\theta < 45^\circ: \quad L_2 = \frac{0,8 \text{ m}}{\cos 2\theta}$$

$$45^\circ \leq 2\theta < 135^\circ: \quad L_2 = \frac{0,8 \text{ m}}{\sin 2\theta}$$

$$135^\circ \leq 2\theta: \quad L_2 = \frac{0,8 \text{ m}}{|\cos 2\theta|}$$

Der Wert von 0,8 m repräsentiert dabei den kürzesten Abstand vom Probenmittelpunkt zu den Stirnflächen sowie dem Mantel des Zylinders bei $2\theta = 90^\circ$. Der Wert von 0,00433 m für die Probenbreite ergibt sich unter der Annahme einer gaußförmigen Verteilung für eine Kreisfläche (Querschnitt der kugelförmigen Probe) mit einem Durchmesser von 6 mm. Der Faktor 0,5 ist für die Umrechnung von 2θ nach θ nötig.

Die Divergenz des Neutronenleiters ist wellenlängenabhängig und kann aus den Simulationen und den Rechnungen zum Neutronenleiter zu

$$\Delta\theta_{\text{Divergenz}} = 0,5 \cdot \left(-0,011 \cdot \lambda^{-\frac{2}{3}} + 0,023 \right) \quad (5.22)$$

abgeschätzt werden.

Die Zeitaufösung Δt ist über die Rotationsfrequenz sowie die Größe der Fensteröffnungen in den beiden gegenläufig rotierenden Choppern und damit die Öffnungsdauer des Pulschoppers gegeben und beträgt bei POWTEX im Standardmodus ($f = 200$ Hz) ungefähr $11 \mu\text{s}$. Die Flugzeit t (TOF) wird vom Zeitpunkt t_0 der Pulserzeugung gemessen und kann aus der Geometrie des Detektors und der Wellenlänge λ des Neutrons berechnet werden. Insgesamt ergibt sich so

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{11 \times 10^{-6} \cdot h_P}{\lambda \cdot m_N \cdot L_{PD}}. \quad (5.23)$$

Hier ist h_P das Plancksche Wirkungsquantum, m_N die Masse des Neutrons und L_{PD} der Flugweg vom Pulschopper bis zum Detektor ($L_1 + L_2$). Der primäre Flugweg L_1 beträgt bei POWTEX ungefähr $12,218$ m.

Die Weglängenunschärfe beruht auf den unbekannten Flugwegen im Moderator und im Neutronenleiter. Aufgrund des langen Flugweges von über 40 Metern kann dieser Term gegenüber den anderen Beiträgen in erster Näherung vernachlässigt werden.

Setzt man die einzelnen Terme nun wieder in Gleichung (3.45) ein, so erhält man als Gesamtgleichung

$$\frac{\Delta d}{d} = \sqrt{\left(\left(0,5 \cdot \arctan \frac{0,00433 \text{ m}}{L_2} \right)^2 + \left(0,5 \cdot \left(-0,011 \cdot \lambda^{-\frac{2}{3}} + 0,023 \right) \right)^2 \cdot \cot^2 \theta \right)} + \left(\frac{11 \times 10^{-6} \cdot h}{\lambda \cdot m_N \cdot L_{PD}} \right)^2. \quad (5.24)$$

Versucht man, mit Hilfe dieser analytischen Beschreibung eine Anpassung an die extrahierten Halbwertsbreiten FWHM der simulierten Diamant-Messung durchzuführen, so erhält man die in Abbildung 35 zusammen mit den Halbwertsbreiten gezeigte Hyperfläche. Im rechten Teil ist die Differenz zwischen gemessener Halbwertsbreite und berechneter Halbwertsbreite abgebildet.

Die rein auf den geometrischen Überlegungen beruhende analytische Beschreibung führt bereits zu einer ausreichenden Beschreibung der ermittelten Halbwertsbreiten ($R^2 = 0,944$). Es jedoch erkennbar, dass vor allem die aufgrund des $\cot \theta$ hervorgerufene Krümmung der Kurve noch nicht richtig wiedergegeben und durch die berechneten Werte überschätzt wird.

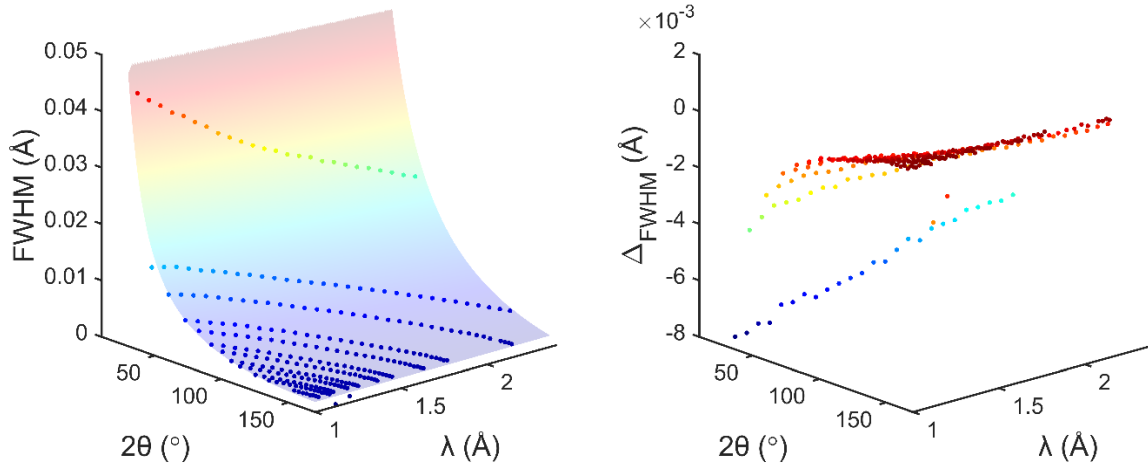


Abbildung 35: Links: FWHM-Werte der Gesamtreflexe einer simulierten Diamantprobe zusammen mit der Hyperfläche der analytischen Beschreibung. Rechts: Differenz zwischen gemessenen Werten und berechneten Werten.

Um die Anpassung weiter zu verbessern, werden zwei zusätzliche Korrekturterme eingefügt. Zum einen ein zusätzlicher Faktor $\Delta\theta_{\text{korrr}}$, der die Krümmung der Hyperfläche anpassen soll. Zum anderen ist ein zusätzlicher quadratischer Term Δ_{add}^2 vorteilhaft, der alle bisher unberücksichtigten und/oder unbekannten Beiträge zur Auflösung enthält. Die Gesamtgleichung ergibt sich damit zunächst zu

$$\frac{\Delta d}{d} = \sqrt{\left(\left(0,5 \cdot \arctan \frac{0,00433 \text{ m}}{L_2} \right)^2 + \left(0,5 \cdot \left(-0,011 \cdot \lambda^{-\frac{2}{3}} + 0,023 \right) \right)^2 \cdot \Delta\theta_{\text{korrr}} \cdot \cot \theta \right)^2 + \left(\frac{11 \times 10^{-6} \cdot h}{\lambda \cdot m_N \cdot L_{\text{PD}}} \right)^2 + \Delta_{\text{add}}^2} \quad (5.25)$$

Führt man mit den zusätzlichen Termen eine erneute Anpassung durch, so erhält man einen R^2 -Wert von 0,999 und damit eine deutliche Verbesserung gegenüber der ersten Anpassung. Die aus der Anpassung erhaltenen Werte für die zusätzlichen Terme betragen $\Delta\theta_{\text{korrr}} = 0,832(2)$ und $\Delta_{\text{add}} = 0,0015(1)$. Auch wenn die gezeigte Auflösungsfunktion den Verlauf der Werte sehr gut widerspiegelt, zeigen die Werte der Korrekturterme, dass die zugrundeliegende physikalische Beschreibung die gemessenen Halbwertsbreiten noch nicht optimal reproduziert. Der Wert von Δ_{add} liegt in derselben Größenordnung wie die anderen Beiträge. Würde man diesen Beitrag alleine auf $\frac{\Delta L}{L}$ zurückführen, so ergäbe sich für einen mittleren Flugweg von 13,2 m eine Weglängenunschärfe von $\Delta L = 0,020 \text{ m}$. Dies erscheint jedoch zu hoch und deutet zusammen mit $\Delta\theta_{\text{korrr}}$ darauf hin, dass noch weitere, bisher unberücksichtigte Einflüsse auf die Reflexbreite vorhanden sind, die zukünftig weiter untersucht werden müssen.

Die Hyperfläche der optimierten Anpassung ist zusammen mit den anhand der Diamant-Messung ermittelten Halbwertsbreiten noch einmal in Abbildung 36 dargestellt.

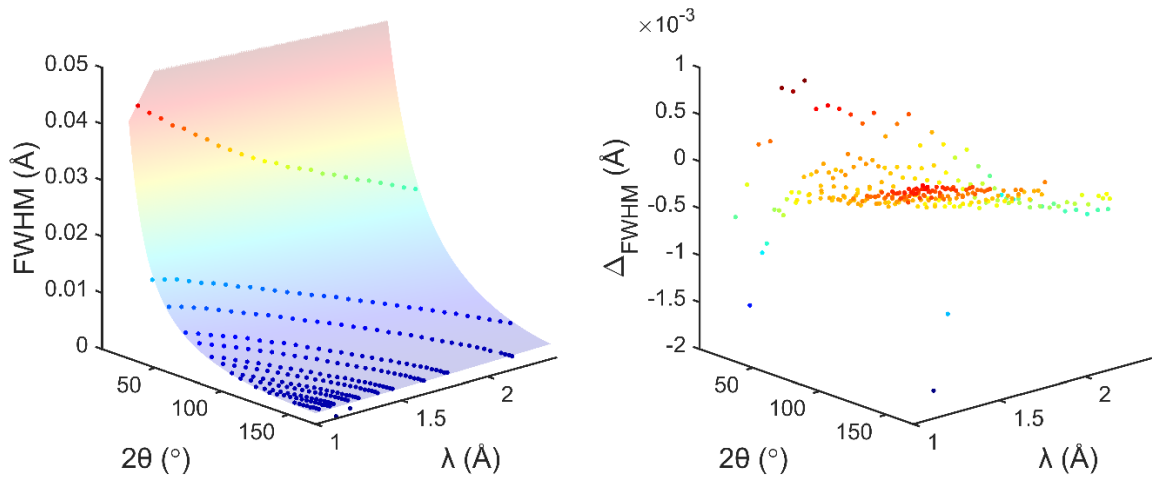


Abbildung 36: Wie Abbildung 35 nur mit korrigierter analytischer Beschreibung.

Um die erhaltenen Daten noch einmal anhand eines Datensatzes mit einer höheren Anzahl an Reflexen zu verifizieren, wurden die gleichen Auswertemechanismen auf einen simulierten Datensatz einer NAC-Probe angewendet. Da bei der Simulation probenseitige Effekte (bis auf die Ausdehnung der Probe) unberücksichtigt blieben, sollte die anhand der Diamantmessung abgeleitete analytische Beschreibung unverändert auf die extrahierten Halbwertsbreiten der NAC-Probe übertragbar sein. Die extrahierten Halbwertsbreiten für NAC sind zusammen mit der Hyperfläche der anhand der Diamantprobe abgeleiteten analytischen Beschreibung sowie der Differenz in Abbildung 37 zu sehen.

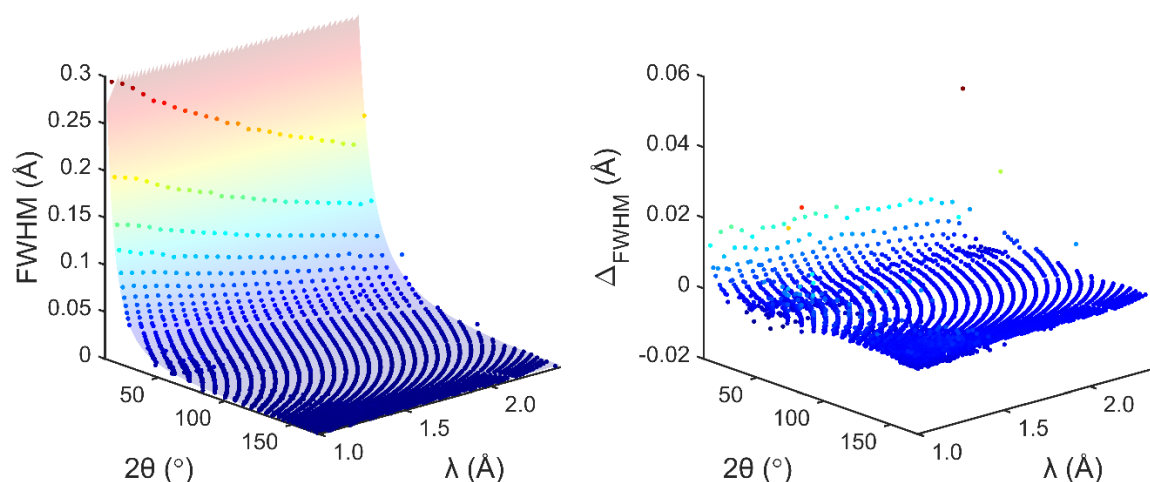


Abbildung 37: Links: FWHM-Werte der Gesamtreflexe einer simulierten NAC-Probe zusammen mit der Hyperfläche der anhand der Diamantprobe abgeleiteten analytischen Beschreibung. Rechts: Differenz zwischen gemessenen Werten und berechneten Werten.

Die anhand der Diamantprobe abgeleitete analytische Beschreibung ergibt auch für NAC eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Halbwertsbreiten ($R^2 = 0,997$), insbesondere auch bei kleinen Streuwinkeln, in denen bei der Diamantprobe keine Werte zur Verfügung standen.

Bei der späteren Rietveld-Verfeinerung geht in die Parametrisierung der Profilfunktion allerdings weniger die Gesamthalbwertsbreite ein, als vielmehr der Verlauf der Halbwertsbreite H und des Abstandes δ zum zentralen d -Wert des Reflexes der beiden Gauß-Teilkurven. Da die beiden Verläufe dem der Gesamthalbwertsbreite sehr stark ähneln, liegt es nahe, auch zur Beschreibung der Verläufe von H und δ auf die in Gleichung (5.25) von Seite 93 gezeigte analytische Beschreibung zurückzugreifen. In Abbildung 38 sind die extrahierten Werte für H (linke Seite) und δ (rechte Seite) der simulierten NAC-Probe zusammen mit der Hyperfläche ihrer jeweiligen analytischen Beschreibung zu sehen. Die Korrekturterme $\Delta\theta_{\text{kor}}^2$ und Δ_{add} wurden dabei für H und δ jeweils einzeln angepasst. Für die Anpassung von δ wurde zusätzlich ein Skalierungsfaktor Δ_s eingefügt, um die insgesamt geringeren Werte abzubilden

$$\delta = \Delta_s \sqrt{\left(\sqrt{\left(0,5 \cdot \arctan \frac{0,00433 \text{ m}}{L_2} \right)^2 + \left(0,5 \cdot (-0,011 \cdot \lambda^{-2/3} + 0,023) \right)^2 \cdot \Delta\theta_{\text{kor}}^2 \cdot \cot \theta} \right)^2 + \left(\frac{11 \times 10^{-6} \cdot h}{\lambda \cdot m_N \cdot L_{PD}} \right)^2 + \Delta_{\text{add}}^2} \quad (5.26)$$

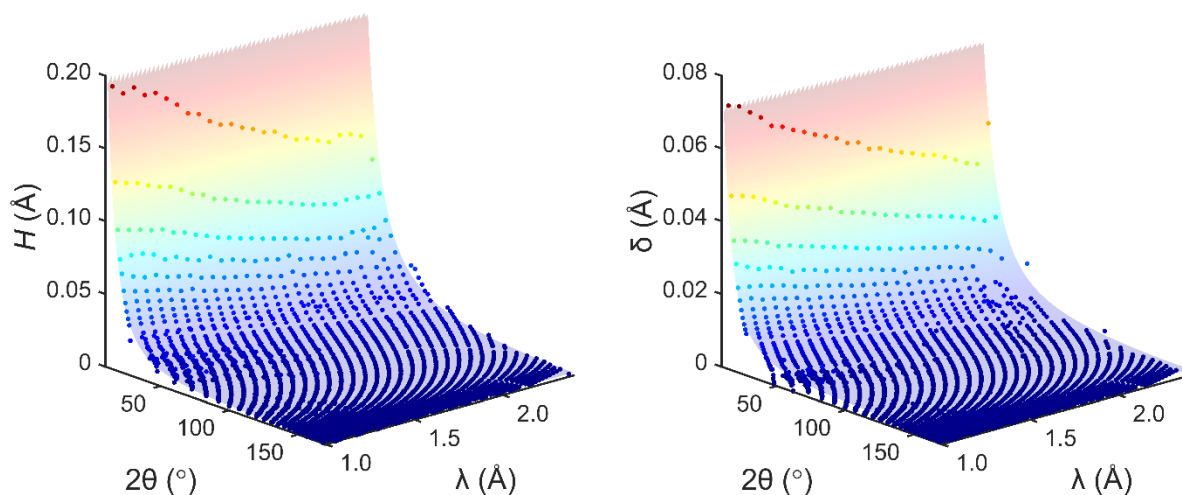


Abbildung 38: Verlauf der Breite H und des Versatzes δ der beiden zur Profilform an POWTEX beitragenden Einzelkurven zusammen mit der Hyperfläche der analytischen Beschreibung.

Die Anpassungen sind für beide Parameter ausreichend mit R^2 -Werten von 0,993 für H und 0,988 für δ . Die angepassten Korrekturterme ergeben sich zu $\Delta\theta_{\text{kor},H} = 0,59(2)$ und $\Delta_{\text{add},H} = 8(3) \times 10^{-4}$ für H sowie $\Delta_S = 0,35(3)$, $\Delta\theta_{\text{kor},\delta} = 0,58(5)$ und $\Delta_{\text{add},\delta} = 0,00(1)$ für δ . Der Δ_S -Wert von 0,35 belegt die Annahme, dass der Versatzwert in etwa einem Drittel des Wertes der Halbwertsbreite entspricht (siehe Seite 90). Die Tatsache, dass beide Parameter gleichermaßen zur Profilform des Gesamtreflexes beitragen, lässt eine hohe Korrelation zwischen beiden Parametern erwarten. Dies äußert sich insbesondere in einer sehr hohen Standardabweichung für δ .

Durch die abgeleitete mathematische Beschreibung erhält man für jeden $d_{\perp}$ -Schnitt eine sehr gute Anpassung der berechneten Intensität an die Intensität der simulierten Daten, so dass die abgeleiteten Parametrisierungen beider Größen für eine spätere Rietveld-Verfeinerung genutzt werden können.

5.4.3 Parametrisierung der Profilfunktion des Instruments POWGEN

Analog der zu POWTEX beschriebenen Vorgehensweise wurde auch für POWGEN zunächst ein Datensatz einer Diamantprobe ausgewertet. Das für die Messung verwendete Wellenlängenband betrug $0,05 \text{ \AA} < \lambda < 1,05 \text{ \AA}$ und unterscheidet sich damit von dem zur Simulation der POWTEX-Daten verwendeten Wellenlängenband von $1,0 \text{ \AA} < \lambda < 2,4 \text{ \AA}$. Durch die höhere Anzahl an Parametern und vor allem durch das komplexe Zusammenspiel der Anstiegs- und Abklingparameter der Exponentialfunktionen mit dem Mischungsparameter η ist die Auswertung der POWGEN-Daten deutlich schwieriger und dadurch weniger robust. Gleichzeitig haben die genannten Parameter

auch direkten Einfluss auf die zentrale Lage d_{hkl} jedes Reflexes. Daher müssen bei der Anpassung der einzelnen Reflexe während der Parametrisierung die Reflexlagen vorgegeben werden und dürfen nicht angepasst werden. Für die hier ermittelten Parameter wurden daher die Reflexlagen aus der in Anhang D wiedergegebenen Strukturdatei verwendet. Durch gute Startwerte kann die benötigte Rechenzeit für eine Anpassung deutlich reduziert und die Zuverlässigkeit erhöht werden. Für die hier gemachte Anpassung wurden daher zunächst für α und β die Startwerte nach der mathematischen Beschreibung des eindimensionalen Falles (untenstehende Gleichungen) berechnet

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\alpha_1}{d} \quad (5.27)$$

$$\beta = \beta_0 + \frac{\beta_1}{d^4}. \quad (5.28)$$

Durch die alleinige Abhängigkeit von d sollten diese zunächst auch auf den winkel- und wellenlängendispersiven Fall übertragbar sein.

Die Parameter α_0 , α_1 , β_0 und β_1 wurden für den eindimensionalen Fall anhand einer Standardmessung bestimmt und besitzen je nach verwendetem Wellenlängenband die in Tabelle 13 zusammengefassten Werte. Diese wurden den IRF-Dateien des Messzyklus 2016A entnommen.

Tabelle 13: Abhängigkeit der Anstiegs- und Abklingparameter der Exponentialfunktion vom verwendeten Wellenlängenband für den eindimensionalen Fall bei POWGEN (entnommen aus den IRF-Dateien für den Messzyklus 2016A).

Wellenlängenband	α_0	α_1 [Å]	β_0	β_1 [Å ⁴]
$0,05 \text{ Å} < \lambda < 1,05 \text{ Å}$	0,000000	0,266364	0,052375	0,037126
$0,55 \text{ Å} < \lambda < 1,55 \text{ Å}$	0,000000	0,340072	0,128696	0,009844
$0,85 \text{ Å} < \lambda < 1,85 \text{ Å}$	0,000000	0,288842	0,081622	0,017874
$2,15 \text{ Å} < \lambda < 3,15 \text{ Å}$	0,000000	0,508186	0,021938	0,052459
$3,25 \text{ Å} < \lambda < 4,25 \text{ Å}$	0,000000	0,156048	0,020299	0,186645
$4,30 \text{ Å} < \lambda < 5,30 \text{ Å}$	0,000000	0,387363	0,010718	0,506872

Bereits zu Beginn der Auswertung winkel- und wellenlängendispersiver Datensätze zeigte sich jedoch, dass sich insbesondere im Bereich kleiner d -Werte ($d < 0,4 \text{ Å}$) durch

die Abhängigkeit von $\frac{1}{d^4}$ viel zu hohe Werte für β ergeben. Daher wurde für die Ermittlung der Startwerte für β bei der ersten Anpassung eine Abhängigkeit von $\frac{1}{d^2}$ gewählt. Die in Tabelle 13 angegebenen Werte dienten zunächst als Startwerte für die Anpassung der einzelnen Parameter. Zusätzlich wurde der zulässige Wertebereich während der Anpassung für beide Parameter auf $-4 < \alpha_{0,1,\text{Start}}, \beta_{0,1,\text{Start}} < 4$ eingeschränkt. Dieser Bereich scheint aufgrund der in den IRF-Dateien angegebenen Werte ausreichend bemessen zu sein, um die Verfeinerung zu stabilisieren und gleichzeitig dafür Sorge zu tragen, dass keiner der Parameter zu stark eingeschränkt ist. Für die Auswertung der Diamant-Daten lag die maximale Dauer für die Anpassung aller Reflexe eines einzigen $d_{\perp}$ -Schnittes mit den so gemachten Vorgaben bei über zwei Stunden mit insgesamt 415 anzupassenden Parametern. Die durchschnittliche Zeit für die Anpassung eines $d_{\perp}$ -Schnittes lag bei einer halben Stunde. Die Bestimmung der Profilparameter muss allerdings nur einmal zu Beginn eines jeden Messzeitzyklus durchgeführt werden, wodurch sich der zeitliche Aufwand relativiert. In Abbildung 39 sind die für eine an POWGEN vermessene Diamantprobe extrahierten Parameter in Abhängigkeit vom Streuwinkel 2θ und der Wellenlänge λ abgebildet.

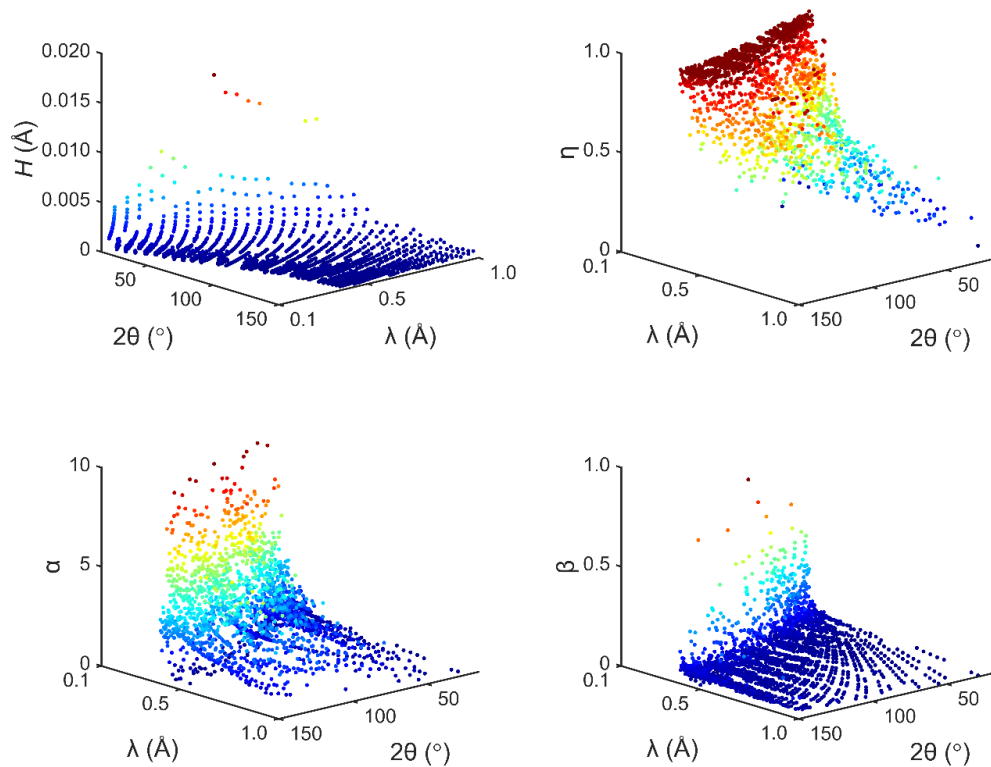


Abbildung 39: Aus einer an POWGEN vermessenen Diamantprobe extrahierte Parameter H , η , α und β in Abhängigkeit vom Streuwinkel und der Wellenlänge.

Der Verlauf der Halbwertsbreite H ist auch hier sehr einheitlich und lässt sich analog den bereits für POWTEX gemachten Überlegungen ableiten, wobei die unterschiedliche Geometrie und konzeptionelle Auslegung von POWGEN berücksichtigt werden muss. Unterschiede ergeben sich insbesondere aufgrund der unterschiedlichen Neutronenquellen und der zu berücksichtigenden Detektorgeometrie.

Für die Auflösung des POWGEN-Detektors spielt wegen der sich primär um die horizontale Streuebene angeordneten Detektorelemente nur die horizontale Ausdehnung der Detektorpixel eine Rolle. Diese beträgt in etwa 5 mm, so dass sich unter Annahme einer stetigen Gleichverteilung für eine hypothetische Gaußverteilung eine Halbwertsbreite von 3,39 mm ergibt. Der Beitrag der Detektorauflösung ergibt sich dann zu

$$\Delta\theta_{\text{Detektor}} = 0,5 \cdot \arctan \frac{0,00339 \text{ m}}{L_2}. \quad (5.29)$$

Der sekundäre Flugweg L_2 kann für POWGEN über die mathematische Beschreibung der logarithmischen Spirale abgeleitet werden

$$L_2 = A \cdot e^{(-B \cdot 2\theta)}. \quad (5.30)$$

In der Literatur (Huq, et al., 2010) werden Planungswerte von $A = 4,7 \text{ m}$ und $B = 0,1 \text{ rad}^{-1}$ angegeben. Eine Anpassung an die zu jedem gemessenen Datensatz mitgelieferten Positionswerte aller Detektorpixels ergab jedoch Werte von $A = 4.64 \text{ m}$ und $B = 0.24 \text{ rad}^{-1}$, so dass im weiteren Verlauf dieser Arbeit letztere Werte genutzt wurden.

Da bei POWGEN zylinderförmige Proben mit einem Durchmesser von 6 mm zum Einsatz kommen und auch hier in erster Näherung nur der horizontale Schnitt durch die Probe für den Schattenwurf bestimmend ist, kann der bereits für POWTEX abgeleitete Term [Gleichung (5.21), Seite 91] in unveränderter Weise übernommen werden.

Der POWGEN-Neutronenleiter besitzt einen rechteckigen Querschnitt, bei dem die längere Achse in vertikaler Richtung liegt. Die vertikale Divergenz wurde im Vergleich zur horizontalen Divergenz relaxiert und damit auf die Proben- und die Detektorgeometrie angepasst. Durch eine zusätzliche Blende wird die horizontale Divergenz bei POWGEN noch einmal begrenzt und ist nahezu unabhängig von der Wellenlänge. Anhand einer Simulation des POWGEN-Neutronenleiters mit dem Programm VITESS wurde sie zu $\Delta 2\theta_{\text{Divergenz}} = 0.11^\circ = 1.92 \times 10^{-3} \text{ rad}$ abgeschätzt.

Durch die wellenlängenabhängige Zeitstruktur des an eine Kurzpulsquelle generierten Neutronenpulses [$\Delta t = f(\lambda)$ und in erster Näherung proportional zu λ] kann der Beitrag $\frac{\Delta t}{t}$ zur Gesamtauflösung näherungsweise als konstant angesehen werden. Für thermische Neutronen liegt Δt üblicherweise im Bereich von wenigen zehn Mikrosekunden, so dass für Neutronen mit einer Wellenlänge von einem Ångström ein Wert von $\Delta t = 10 \mu\text{s}$ angenommen wurde. Die Flugzeit lässt sich über den Flugweg von der Pulsquelle bis zum Detektor berechnen und beträgt bei einem Ångström und einem mittleren Flugweg von 63,5 m in etwa $1,605 \times 10^{-2}$ s. Dadurch ergibt sich für $\frac{\Delta t}{t}$ ein Wert von $6,23 \times 10^{-4}$.

Mit einem Gesamtflugweg von über 60 m kann auch bei POWGEN der Term $\frac{\Delta L}{L}$ gegenüber den anderen Beiträgen vernachlässigt werden.

Damit ergibt sich für die Gleichung zur Berechnung der Gesamtauflösung

$$\frac{\Delta d}{d} = \sqrt{\left(\sqrt{\left(0,5 \cdot \arctan \frac{0,00338 \text{ m}}{L_2}\right)^2 + \left(0,5 \cdot \arctan \frac{0,00433 \text{ m}}{L_2}\right)^2 + (0,5 \cdot 0,00192)^2 \cdot \cot^2 \theta} \right)^2}. \quad (5.31)$$

Wendet man diese analytische Beschreibung auf die im oberen linken Teil von Abbildung 39 (Seite 98) gezeigten Halbwertsbreiten an, so erhält man die in Abbildung 40 zusammen mit den Halbwertsbreiten gezeigte Hyperfläche. Im rechten Teil ist die Differenz zwischen gemessener und berechneter Halbwertsbreite abgebildet.

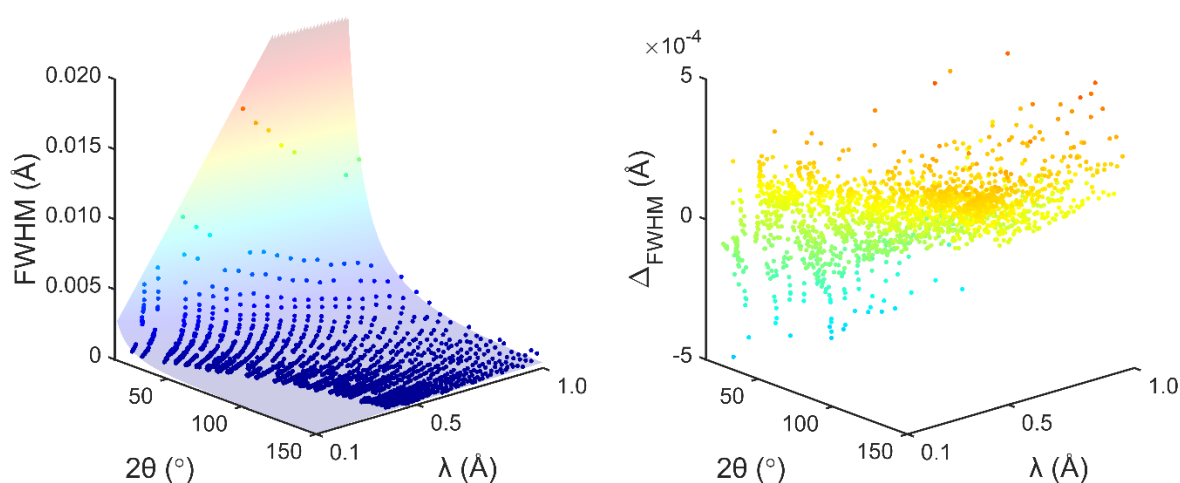


Abbildung 40: Links: FWHM-Werte der Gesamtreflexe einer an POWGEN gemessenen Diamantprobe zusammen mit der Hyperfläche der analytischen Beschreibung. Rechts: Differenz zwischen gemessenen und berechneten Werten.

Hier führt die rein auf den geometrischen Überlegungen beruhende analytische Beschreibung bereits zu zufriedenstellenden Ergebnissen ($R^2 = 0,955$). Führt man nun noch die beiden oben abgeleiteten Korrekturterme ein und führt eine erneute Anpassung durch, so erhält man die in Abbildung 41 dargestellte Hyperfläche.

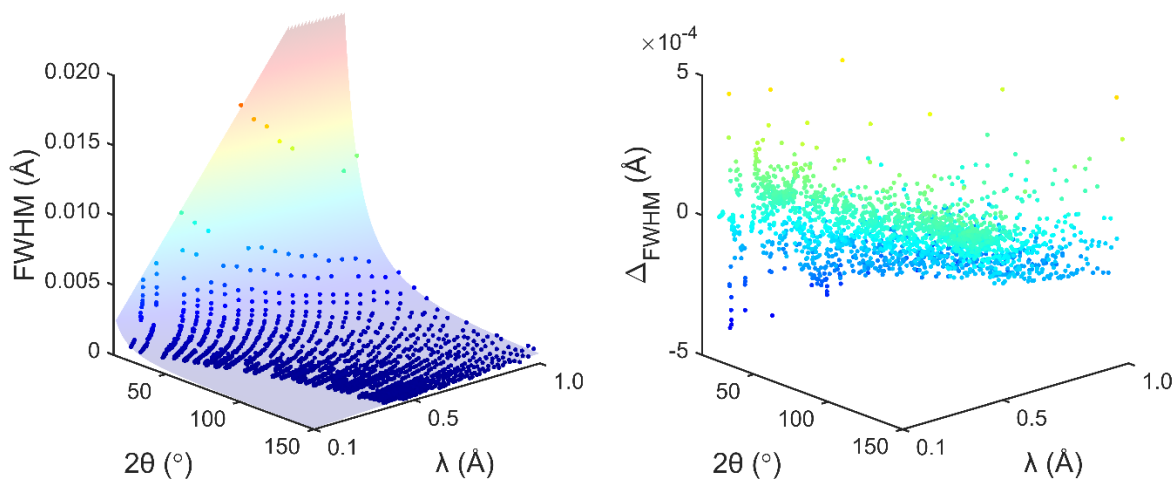


Abbildung 41: Wie Abbildung 40 nur mit korrigierter analytischer Beschreibung

Die erneute Anpassung liefert bei einem verbesserten R^2 -Wert von 0,978 Korrekturterme von $\Delta\theta_{\text{korrr}} = 0,895(6)$ und $\Delta_{\text{add}} = 0,00116(5)$. Auch hier liegt der Wert von Δ_{add} in der gleichen Größenordnung wie die anderen Beiträge und würde für Weglängenunschärfe einen Wert von $\Delta L = 0,0762$ ergeben. Eine Weglängenunschärfe von 76 cm ist unrealistisch und untermauert die Vermutung, dass noch bisher unberücksichtigte Beiträge vorhanden sind.

Der Werteverlauf des Mischungsparameters η in Abbildung 39 (Seite 98) lässt vermuten, dass dieser hauptsächlich vom Netzebenenabstand d abhängig ist. Um die Streuung der einzelnen Werte zu reduzieren, wurde für jeden d -Wert zunächst der Mittelwert über alle η -Werte gebildet. Der entsprechende Verlauf der Mittelwerte ist in Abhängigkeit vom reziproken Netzebenenabstand $Q = \frac{2\pi}{d}$ in Abbildung 42 dargestellt, um den Bereich kleiner d -Werte klarer darstellen zu können.

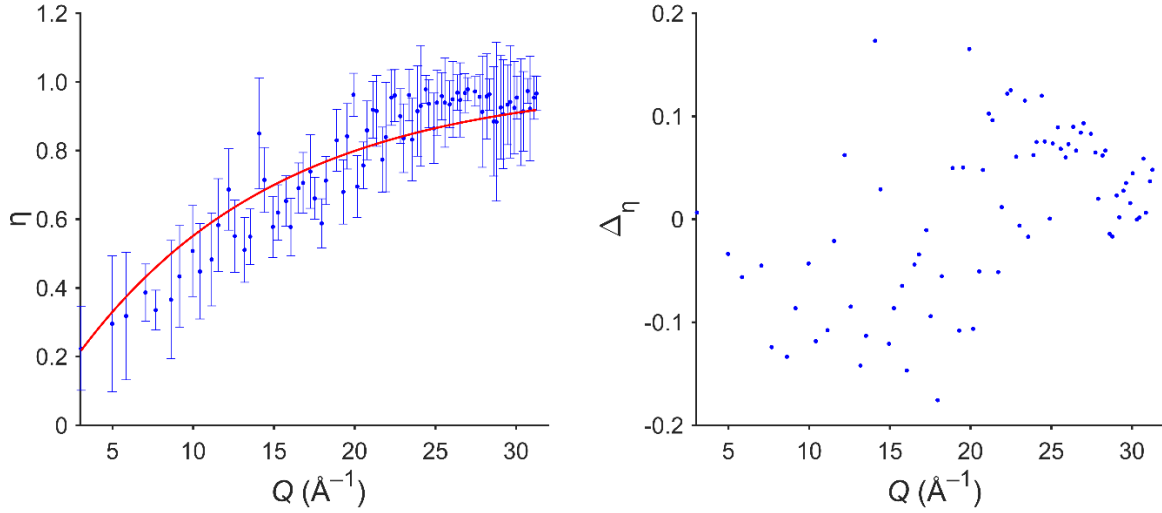


Abbildung 42: Links: Abhängigkeit des Mischungsparameters η vom Netzebenenabstand d . Die rote Kurve stellt eine Anpassung nach Gleichung (5.32) dar. Rechts: Differenz zwischen den η -Werten und den jeweiligen Funktionswerten der roten Kurve.

Der Verlauf lässt sich durch unterschiedliche Einflüsse auf die Reflexform erklären. Reflexe bei hohen d -Werten besitzen einen niedrigen η -Wert (hoher Gaußanteil), da in diesem Bereich die Reflexe nahezu vertikal verlaufen und vornehmlich durch die Winkelunschärfe beeinträchtigt werden. Diese setzt sich wiederum aus mehreren Teilbeiträgen zusammen (Divergenz, Detektor, Schattenwurf der Probe), die in ihrer Gesamtheit zu einem symmetrischen und näherungsweise gaußförmigen Profil führen. Einflüsse durch die Zeitunschärfe wirken sich hingegen eher auf Reflexe bei niedrigen d -Werten aus. Sie ergibt sich aus der Zeitstruktur des generierten Neutronenpulses, welche asymmetrisch ist und zur höheren Flugzeiten hin weit auslaufende Flanken besitzt. Aus diesem Grund sind Reflexe in diesem Bereich durch einen höheren Lorentzanteil (hoher η -Wert) gekennzeichnet. Für η kann daher in guter Näherung zunächst eine Abhängigkeit von d angenommen werden. Die rote Kurve ist eine Anpassung an die gemittelten Werte anhand nachstehender Gleichung

$$\eta = 1 - e^{\left(-\frac{\eta'}{d}\right)}. \quad (5.32)$$

Hier ist η' ein anzupassender Parameter, der sich für die in der obigen Abbildung gezeigten Werte zu $\eta' = 0,50(2) \text{ \AA}$ ergibt. Der Verlauf der η -Werte wird durch diese Funktion ausreichend gut beschrieben ($R^2 = 0,846$), stellt aber nur einen der möglichen Ansätze zur Parametrisierung dar. Alternativ könnte zum Beispiel eine Abhängigkeit von der Steigung jedes Reflexes gewählt werden, da diese den Verlauf der Reflexe im zweidimensionalen Parameterraum berücksichtigt und dadurch mit den jeweiligen

Beiträgen der Winkel- und Zeitauflösung korreliert ist. Ein Vorteil der hier gewählten Parametrisierung ist jedoch, dass für $\eta' > 0$ nur Funktionswerte im Bereich $\{\eta \in \mathbb{R} \mid 0 \leq \eta \leq 1\}$ auftreten können. Die einzelnen Werte besitzen zum Teil sehr hohe Standardabweichungen, was auf die starke Korrelation zwischen η sowie den Anstiegs- und Abklingparametern der Exponentialfunktionen zurückzuführen ist. Das Verhalten des Abklingparameters β , der für das langsame Abklingen der Profilkurve verantwortlich ist, kann z. B. durch einen höheren Lorentzanteil (hoher η -Wert) kompensiert werden. Entsprechend kann der Verlauf des Anstiegparameters α auch durch einen höheren Gaußanteil ausgeglichen werden. Diese Abhängigkeit zeigte sich bereits bei der Extraktion der einzelnen Werte anhand der LeBail-artigen Auswertung der einzelnen $d_{\perp}$ -Schnitte (Kapitel 5.4.1, Seite 87), da dort die Standardabweichungen der für einen Reflex gefundenen Parameter zum Teil sehr hoch waren. Gerade im Bereich kleiner d -Werte ist ein hoher Anteil an (zum Teil stark) überlappenden Reflexen vorhanden, so dass bei einer Anpassung die drei Parameter η , α und β einen erweiterten Wertebereich einnehmen können und daher eine höhere Streuung aufweisen.

Die gezeigten Kurvenverläufe für α und β lassen ebenfalls auf eine Abhängigkeit von d schließen, so dass auch hier für beide Parameter zunächst die Mittelwerte für jeden d -Wert gebildet und anschließend die jeweiligen Verläufe des Mittelwertes nach Gleichung (5.27) von Seite 97 für α und

$$\beta = \beta_0 + \frac{\beta_1}{d^2} \quad (5.33)$$

für β angepasst wurden.

Der Werteverlauf für die so erhaltenen Anstiegparameter α und Abklingparameter β sowie die Kurven der Anpassung sind in Abbildung 43 wiedergegeben.

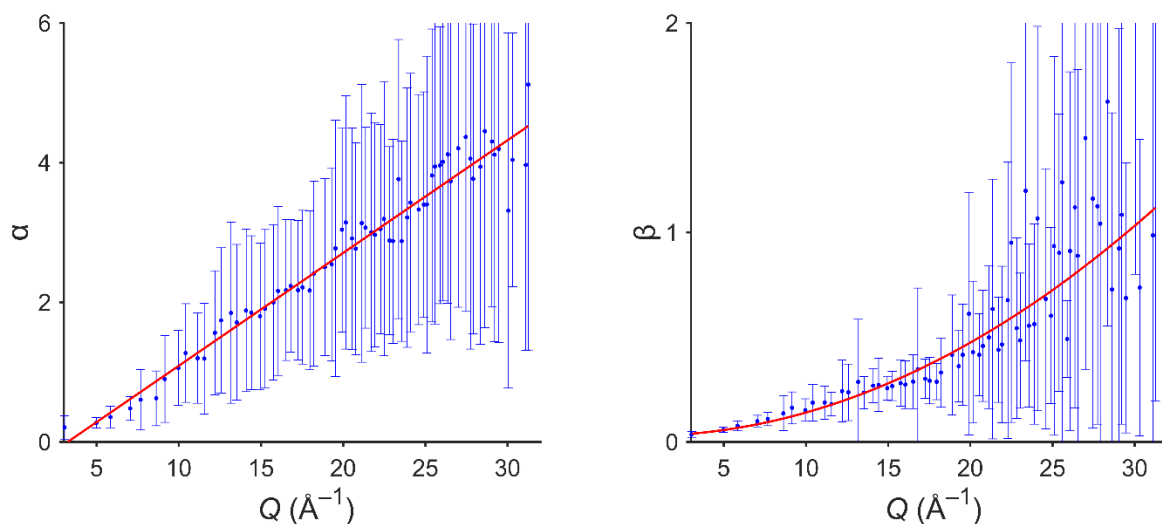


Abbildung 43: Verlauf des Anstiegsparameters α und des Abklingparameters β vom reziproken Netzebenenabstand Q . Die roten Kurven stellen die Verläufe der jeweiligen Anpassung dar.

Man erkennt eine vor allem im hohen Q -Bereich (kleiner d -Bereich) sehr hohe Standardabweichung der gemittelten Werte, was auf die starke Korrelation zwischen α , β und η zurückzuführen ist. Analysiert man für jeden d -Wert noch einmal die nicht gemittelten Werte in Abhängigkeit von $d_{\perp}$, so lässt sich für beide Parameter keine zusätzliche Abhängigkeit in dieser Richtung feststellen.

Insgesamt stellen beide Anpassungen eine ausreichende Beschreibung ($R^2 = 0,980$ für α und $R^2 = 0,818$ für β) der Werteverläufe dar. Die angepassten Parameter sind im Vergleich zu den aus der IRF-Datei für den eindimensionalen Fall entnommenen Parametern in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Gegenüberstellung der für die Parametrisierung von α und β benötigten Parameter für den winkel- und wellenlängendispersiven sowie für den eindimensionalen Fall.

	2D-Parameter	1D-Parameter
α_0	-0,5(1)	0,000000
α_1	1,02(5) Å	0,266364 Å
β_0	0,030(6)	0,052375
β_1	0,043(6) Å ²	0,037126 Å ⁴

Im Gegensatz zur 1D-Parametrisierung wurde bei der 2D-Parametrisierung ein negativer Wert für α_0 und damit einhergehend ein deutlich höherer Wert für α_1 gefunden. Entscheidend ist jedoch, dass sich über den gesamten Definitionsbereich ein

positiver Wert für α ergibt. Inwieweit bei der 1D-Parametrisierung Einschränkungen hinsichtlich der angepassten Werte vorhanden sind (z. B. $\alpha_0 > 0$), ist leider unbekannt.

Insgesamt stellen die ermittelten Parametrisierungen zufriedenstellende Beschreibung der Parameterverläufe dar, so dass die gleiche Parametrisierung auf einen mehrere Wellenlängenbänder umfassenden Datensatz einer NAC-Probe angewendet wurde. Dieser setzt sich aus vier Einzelmessungen zusammen und enthält Daten aus einem Wellenlängenbereich von $0,6 \text{ \AA} < \lambda < 5,1 \text{ \AA}$. Hierdurch wird der zu untersuchende Funktionsraum erheblich erweitert. Das Ergebnis der oben abgeleiteten Parametrisierungen in Bezug auf die für die NAC-Probe extrahierten H -, η -, α - und β -Werte ist in Abbildung 44 zu sehen.

Die grüne Kurve repräsentiert dabei die Parametrisierung aus der Anpassung an die Diamant-Daten. Man erkennt, dass der Verlauf der Halbwertsbreite H sehr gut durch die auf Basis der Diamant-Daten abgeleitete Parametrisierung wiedergegeben wird. Dies spricht für eine zuverlässige und robuste Bestimmung der Halbwertsbreiten in beiden Fällen.

Anders sieht es bei den Parametern η , α und β aus. Hier repräsentiert die jeweilige aus den Diamant-Daten abgeleitete Parametrisierung (grüne Kurve) den eigentlichen Werteverlauf nur ungenügend. Der deutliche Unterschied zwischen beiden Anpassungen ist auf den bei der NAC-Messung deutlich erweiterten Wellenlängenbereich zurückzuführen. Hierdurch wird ein weitaus größerer Anteil des Reflexverlaufs vermessen, was bei der Mittelwertbildung zu abweichenden Ergebnissen führt. Dies zeigt sich insbesondere bei β wo eine Abhängigkeit der Art $\frac{1}{d^2}$ keine gute Beschreibung des Werteverlaufs liefert. Hier liefert eine zu α analoge Beschreibung $\left(\beta = \beta_0 + \frac{\beta_1}{d}\right)$ eine bessere Anpassung (schwarze Kurve in Abbildung 44). Die gebildeten Mittelwerte weisen für η , α und β ebenfalls sehr hohe Standardabweichungen auf. Grund hierfür ist wiederum die starke Korrelation zwischen allen drei Parametern.

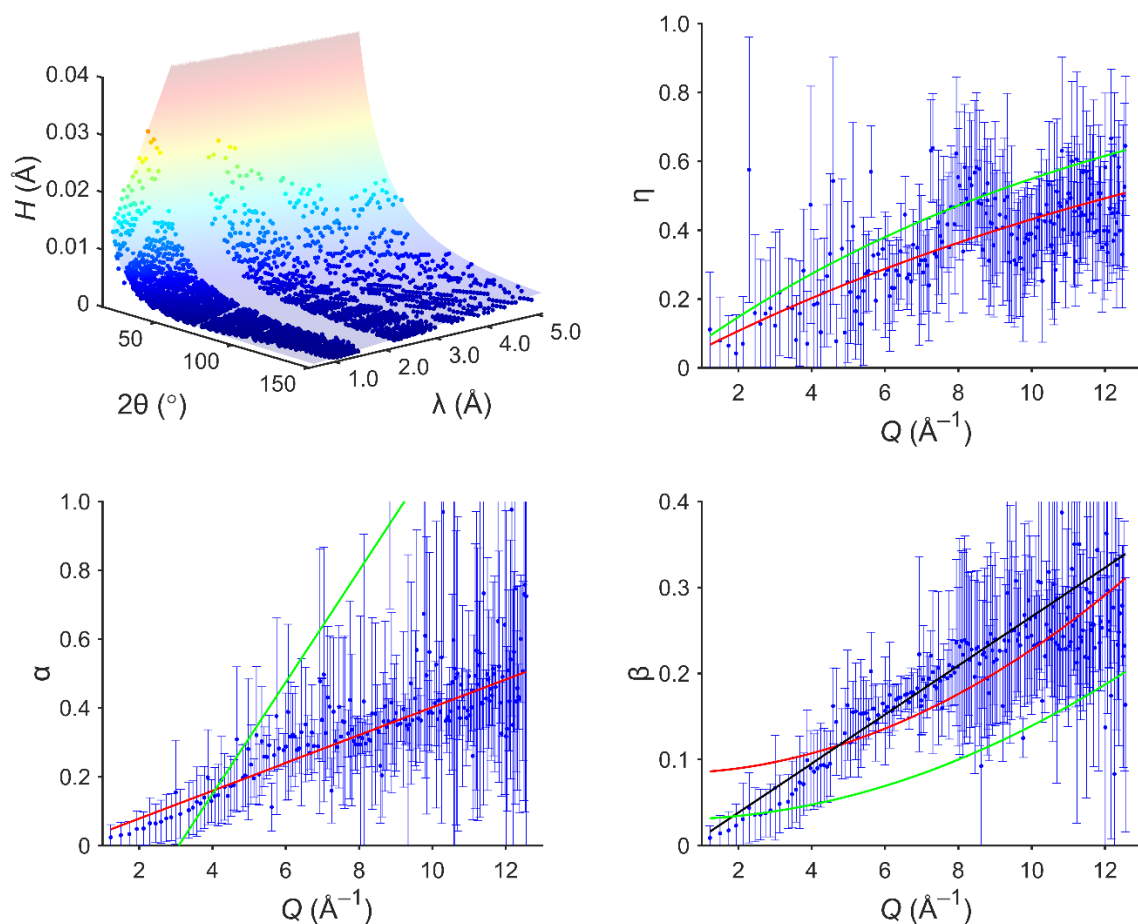


Abbildung 44: Aus einem vier Wellenlängenbänder umfassenden Datensatz einer NAC-Probe extrahierte Werte für die Parameter H , η , α und β . Die grüne Kurve repräsentiert die aus der Anpassung an die Diamant-Daten gewonnene Parametrisierung, während die rote Kurve eine erneute Anpassung an den kompletten Datensatz der NAC-Probe darstellt.

Gibt man die Parameter bei einer erneuten Anpassung wieder frei, so ergeben sich die in Tabelle 16 gezeigten Werte, mit denen sich die roten Kurvenverläufe in Abbildung 44 ergeben. Sowohl für α , als auch für β deutet sich eine Unregelmäßigkeit im Werteverlauf bei $Q = 4\text{--}6 \text{ \AA}$ an, die einen Übergang vom thermischen zum epithermischen Regime darstellen könnte. Ein derartiger Übergang wurde bei POWGEN bis vor wenigen Jahren noch bei der Profilbeschreibung berücksichtigt. Aufgrund der nochmals deutlich erhöhten Komplexität und den damit einhergehenden Schwierigkeiten bei der Parametrisierung wurde diese Profilbeschreibung jedoch bei POWGEN nicht weiter genutzt und wurde daher auch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Um eine bessere Beschreibung für α und β zu bekommen und eine eventuell vorhandene zusätzliche Abhängigkeit der Parameter α_0 , α_1 , β_0 und β_1 von $d_{\perp}$ zu untersuchen, wurden diese Parameter für jeden Reflex innerhalb der einzelnen $d_{\perp}$ -Schnitte noch einmal mit fest vorgegebenen Werten für η' , $\Delta\theta_{\text{kor}}'$ und Δ_{add} sowie einer Abhängigkeit von α und β nach Gleichungen (5.27) von Seite 97 angepasst. Dadurch wurde die Anzahl der anzupassenden Parameter deutlich reduziert, da nicht mehr für jeden Reflex eigene α - und β -Werte ermittelt wurden, sondern für jeden $d_{\perp}$ -Schnitt ein einziger Satz an α_0 -, α_1 -, β_0 - und β_1 -Parametern. Die auf diese Weise erhaltenen Parameter sind in Abhängigkeit von $d_{\perp}$ in Abbildung 45 gezeigt.

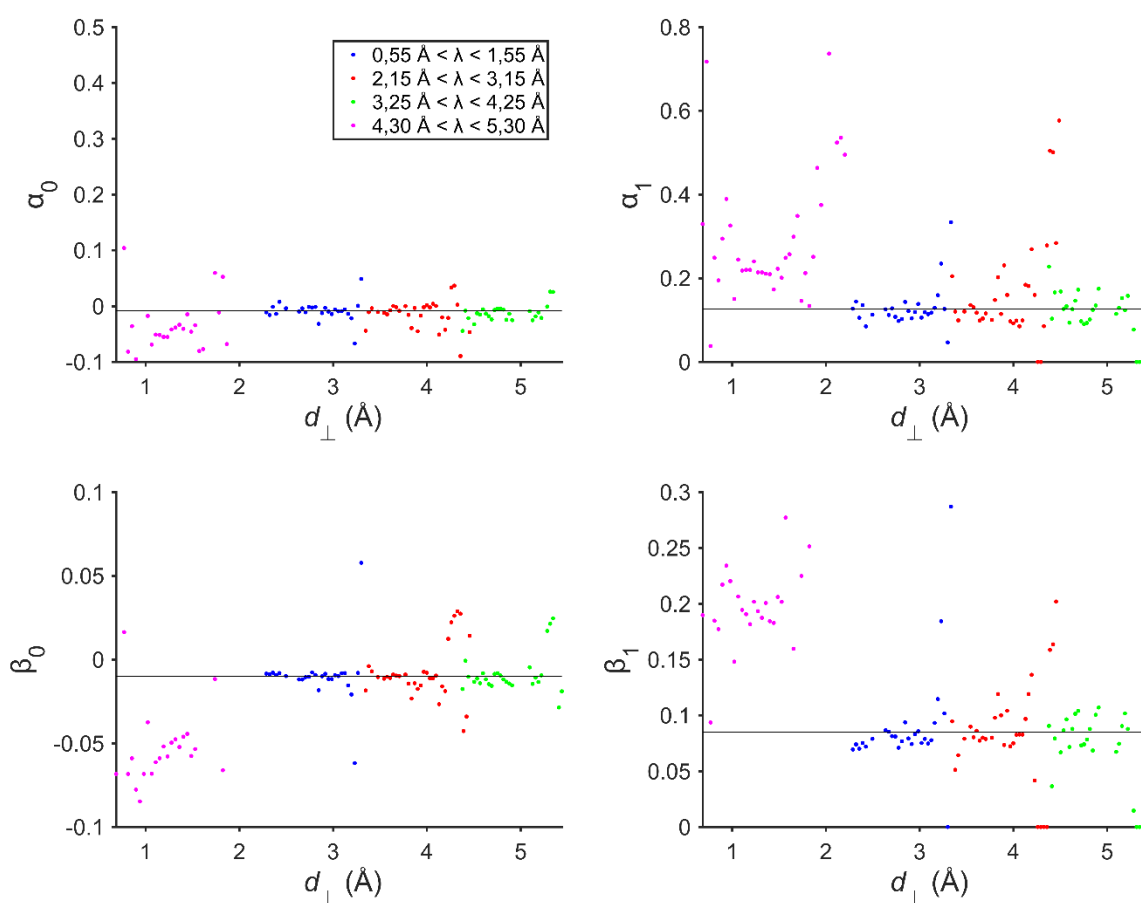


Abbildung 45: Abhängigkeit der Parameter α_0 , α_1 , β_0 und β_1 von $d_{\perp}$. Daten aus den einzelnen Wellenlängenbändern sind farblich markiert.

Es zeigt sich, dass der Verlauf aller vier Parameter im höheren Werte-Bereich in erster Näherung unabhängig von $d_{\perp}$ ist. Speziell an den Rändern jedes Wellenlängenbandes erkennt man deutliche Abweichungen vom linearen Verlauf. Zurückzuführen ist dies auf die geringe Anzahl an vorkommenden Reflexen in Schnitten bei hohen $d_{\perp}$ -Werten und der damit einhergehenden Unterbestimmtheit im Hinblick auf die Anpassung der

Exponentialparameter. So enthalten die $d_{\perp}$ -Schnitte bei hohen $d_{\perp}$ -Werten zum Teil nur einen einzigen Reflex, wodurch die α_0 , α_1 , β_0 - und β_1 -Parameter nicht exakt bestimmt werden können. Für das kleinste Wellenlängenband ergeben sich für jeden der Parameter abweichende Werte. Dies scheint durch die höhere Anzahl an Reflexen mit kleinen Netzebenenabständen bedingt zu sein, die in den höheren Wellenlängenbändern bei der Anpassung der jeweiligen Parameter nicht berücksichtigt werden müssen. Der Einfachheit halber wird im weiteren Verlauf daher jeder Parameter als $d_{\perp}$ -unabhängig angesehen und mit dem zur jeweiligen schwarzen Linie korrespondierenden Wert belegt. Für eine genauere Beschreibung streuen die ermittelten Werte im kleinsten Wellenlängenband zu sehr. Daher soll der im eindimensionalen Fall verwendete Ansatz eines für jedes Wellenlängenband unabhängigen Parametersatzes hier nicht weiterverfolgt werden. Die erhaltenen Werte dienen zusätzlich nur als Ausgangspunkt, um anhand der gleichzeitigen Verfeinerung eines kompletten NAC-Datensatzes mit festgehaltenem Gitterparameter die endgültigen (instrumentellen) Profilparameter zu ermitteln (siehe Kapitel 6.2 ab Seite 120).

Die sich aus den schwarzen Geraden ergebenden Werte für α_0 , α_1 , β_0 und β_1 sind zusammen mit den aus der Mittelwertbildung gewonnen Daten in Tabelle 15 wiedergegeben.

Tabelle 15: Vergleich der Exponentialparameter bei unterschiedlicher Vorgehensweise bei der Anpassung

	2D-NAC-Parameter aus Einzelverfeinerung jedes Reflexes	2D-NAC-Parameter aus kombinierter Verfeinerung für jeden $d_{\perp}$ -Schnitt
α_0	-0,003(2)	-0,008
α_1	0,25(2) Å	0,126 Å
β_0	-0,0188(3)	-0,01
β_1	0,18(2) Å	0,085 Å

In Tabelle 16 sind zusammenfassend noch einmal die erhaltenen Werte für die Profilparameter bei Anpassung an die Diamantdaten und die NAC-Daten gezeigt. Im weiteren wurden die Werte aus der kombinierten Verfeinerung jedes $d_{\perp}$ -Schnittes übernommen, da diese den späteren Sachverhalt einer kombinierten Verfeinerung des gesamten Datensatzes besser widerspiegeln.

Tabelle 16: Vergleich der ermittelten Parameter für die Profilfunktion anhand von Datensätzen für Diamant und NAC.

	2D-Diamant	2D-NAC
η'	0,50(2)	0,36(2)
Δ_{Korr}	0,895(6)	0,887(5)
Δ_{add}	0,00116(5)	0,00080(3)
α_0	-0,5(2)	-0,008(2)
α_1	1,02(4) Å	0,126(2) Å
β_0	0,030(6)	-0,01 (3)
β_1	0,043(6) Å ²	0,085(2) Å

Da der Datensatz für die NAC-Probe aus vier Einzelmessungen unter Nutzung eines erweiterten Wellenlängenbereiches erstellt wurde, kann die Parametrisierung anhand dieses Datensatzes als wellenlängenbandübergreifend angesehen werden. Die erhaltenen Parameter stellen die instrumentellen Einflüsse auf die Reflexform im winkel- und wellenlängendispersiven Fall dar und werden daher für die spätere Rietveld-Verfeinerung zunächst unverändert übernommen.

5.4.4 Vergleich der Profilfunktionen zwischen POWTEX und POWGEN

Die Profilfunktionen beider Instrumente unterscheiden sich durch die Gesamtauslegung des jeweiligen Instrumentes und die vorhandene Neutronenquelle deutlich voneinander. Während für POWTEX nahezu gaußförmige Reflexverläufe erhalten werden, ist bei POWGEN sowohl im eindimensionalen als auch im zweidimensionalen Fall eine deutlich komplexere mathematische Beschreibung des Profilverlaufs erforderlich. Dies erschwert die Parametrisierung der Reflexparameter in erheblichem Maße und führt zu deutlich längeren Rechenzeiten. So dauerte die LeBail-artige Auswertung eines einzelnen $d_{\perp}$ -Schnittes für POWTEX im Mittel weniger als 5 Minuten, während hierfür bei POWGEN im Mittel 30 Minuten benötigt wurden.

Ein Vergleich des Funktionsverlaufes der Gesamtreflexbreite FWHM in Abhängigkeit von 2θ und λ beider Diffraktometer ist in Abbildung 46 dargestellt.

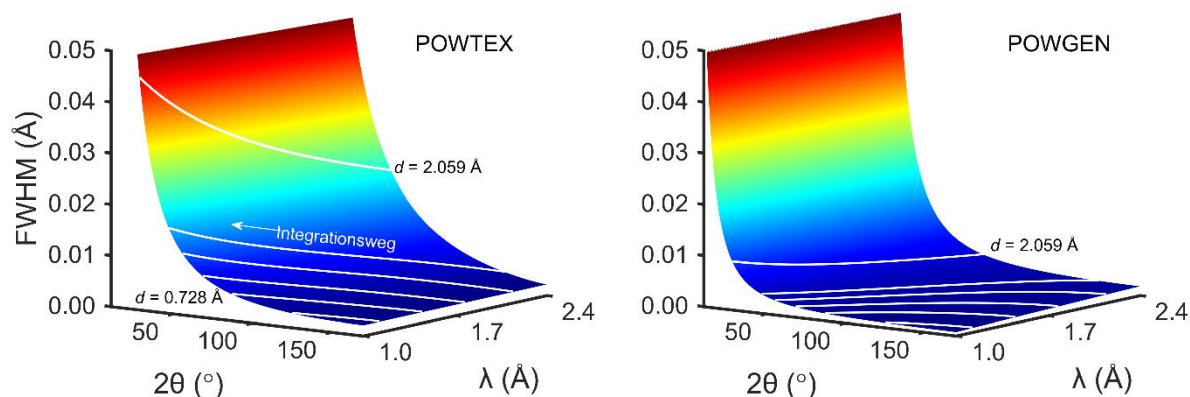


Abbildung 46: Vergleich des Funktionsverlaufs der Reflexbreite in Abhängigkeit vom Streuwinkel und der Wellenlänge für POWTEX (links) und POWGEN (rechts). Weiße Linien stellen den Verlauf einzelner Reflexe ($\lambda = 2d \sin\theta$) dar.

Die deutlichsten Unterschiede zwischen beiden Instrumenten sind:

- 1.) Die Breite der Reflexe nimmt bei POWGEN in Abhängigkeit vom Streuwinkel deutlich schneller ab als bei POWTEX. Dies ist auf die Auslegung des Detektors in Form einer logarithmischen Spirale und die geringere Divergenz des Neutronenstrahls zurückzuführen. Für POWGEN ist die Reflexbreite bereits ab Streuwinkeln von $2\theta = 50^\circ$ auf unter 1×10^{-2} Å abgesunken, während man bei POWTEX in diesem Bereich noch Reflexbreiten von über 1×10^{-2} Å findet. Zusätzlich geht die Reflexbreite bei POWGEN ab $2\theta = 50^\circ$ schon in eine Art Plateau mit annähernd konstanter Halbwertsbreite über, während bei POWTEX immer noch eine deutliche Abnahme der Halbwertsbreiten zu höheren Streuwinkeln zu erkennen ist.
- 2.) Die Halbwertsbreiten der einzelnen Reflexe eines reduzierten (= integrierten), eindimensionalen Datensatzes für das Instrument POWGEN werden vor allem durch die Bereiche mit geringer Halbwertsbreite dominiert, da bereits für Reflexe mit $d < 2$ Å ein deutlich größerer Anteil des Integrationspfades in diesem Bereich liegt. Die Halbwertsbreite eines Reflexes im eindimensionalen Diffraktogramm sollte daher in diesem Bereich ($d < 1$ Å) auch sehr nah an der minimal auftretenden Halbwertsbreite dieses Reflexes liegen. Erst bei höheren d -Werten ($d > 1$ Å) findet man eine kontinuierliche Veränderung der Halbwertsbreite entlang eines Reflexes, so dass in diesem Bereich die anhand des eindimensionalen Diffraktogramms ermittelte Halbwertsbreite in etwa mittig zwischen dem Minimal- und dem Maximalwert des zweidimensionalen Diffraktogramms liegen sollte (siehe Abbildung 47 auf der nächsten Seite). Im Gegensatz dazu findet man

bei POWTEX erst ab $d \cong 0,7 \text{ \AA}$ eine Art Plateau in der Auflösungsfunktion. Für ein auf POWTEX-Daten basierendes, reduziertes Diffraktogramm sollte die Halbwertsbreite der Reflexe daher im allgemeinen Werte annehmen, die zwischen dem Minimal- und dem Maximalwert der Halbwertsbreite des entsprechenden Reflexes im zweidimensionalen Fall liegt.

- 3.) Die geringste Halbwertsbreite der Reflexe ist für beide Instrumente im Rückstreuungsbereich (hohe Streuwinkel) zu finden. Hier liegt der Minimalwert für POWGEN deutlich unter dem Minimalwert von POWTEX. Da in diesem Bereich der $\cot\theta$ der Auflösungsfunktion [siehe Gleichung (3.45) auf Seite 29] gegen null geht, liefert die Zeitauflösung $\frac{\Delta t}{t}$ den entscheidenden Beitrag. Anhand der Flugwege beider Instrumente ($\text{POWTEX} \cong 13.5 \text{ m}$ und $\text{POWGEN} \cong 63.5 \text{ m}$) kann bei ähnlicher Zeitauflösung Δt (für $1.0 \text{ \AA}$) abgeschätzt werden, dass die minimale Auflösung bei POWTEX ungefähr fünfmal schlechter sein sollte als die von POWGEN. Vergleicht man die anhand der analytischen Beschreibung ermittelten minimalen Auflösungen $\frac{\Delta d}{d}$, so ergibt sich für eine Wellenlänge von $1,0 \text{ \AA}$ bei POWTEX ($2\theta_{\max} = 170^\circ$) ein Wert von $1,57 \times 10^{-3}$ und bei POWGEN ($2\theta_{\max} = 150^\circ$) ein Wert von $1,07 \times 10^{-3}$. In der Praxis zeigt sich, dass bei gleicher Wellenlänge durch die unterschiedliche Detektorabdeckung die minimale Auflösung bei POWGEN nur um einen Faktor 1,5 besser als die von POWTEX ist.

Zur Untermauerung der oben gemachten Aussagen ist in Abbildung 47 noch einmal der minimale (grüne Kurve) und maximale (rote Kurve) Wert der Halbwertsbreite eines Reflexes mit Netzebenenabstand d zusammen mit den aus den reduzierten (eindimensionalen) Diffraktogrammen der Diamantmessungen bestimmten Halbwertsbreiten (blaue Punkte mit Fehlerbalken) abgebildet. Da bei der Verfeinerung der zweidimensionalen Datensätze die Gitterparameter (und damit auch die d -Werte) vornehmlich durch den Bereich mit der besten Auflösung bestimmt werden, ist für beide Instrumente vor allem der grüne Kurvenverlauf wichtig. Im unteren Teil von Abbildung 47 sind daher zum besseren Vergleich die grünen Kurven beider Instrumente aufgetragen. Zusätzlich sind hier die nach erfolgter Rietveld-Verfeinerung (siehe Kapitel 6) berechneten Halbwertsbreiten bei dem für jeden d -Wert maximalen 2θ -Wert abgebildet. Diese zeigen, dass nur bei der Verfeinerung zweidimensionaler Daten über den gesamten Parameterraum die jeweils beste

Auflösung genutzt werden kann, um die Netzebenenabstände möglichst genau zu bestimmen.

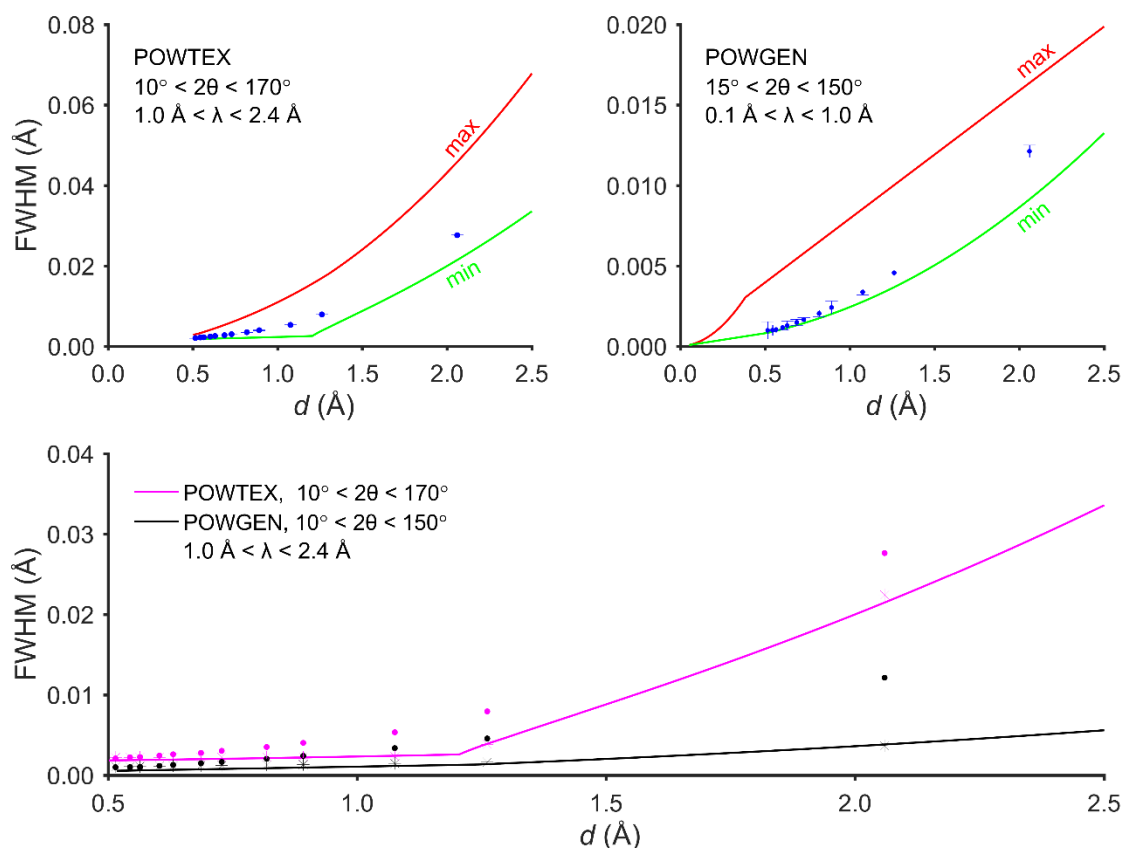


Abbildung 47: Obere Abbildungen: Minimale (grüne Kurve) und maximale (rote Kurve) Halbwertsbreite eines beliebigen Reflexes in Abhängigkeit von dem zugehörigen Netzebenenabstand d . Die Punkte kennzeichnen die aus einem reduzierten, eindimensionalen Datensatz von Diamant extrahierten Halbwertsbreiten ausgesuchter Reflexe, während die Sterne die nach erfolgter Rietveld-Verfeinerung berechneten Halbwertsbreiten bei jeweils bester Auflösung ($2\theta_{\max}$) darstellen.

Für POWTEX zeigen sich bereits bei kleineren d -Werten deutliche Abweichungen der aus dem reduzierten Diffraktogramm ermittelten Halbwertsbreiten vom jeweils möglichen Minimalwert. Die aus dem reduzierten Datensatz extrahierten Halbwertsbreiten liegen hier nur leicht zu kleineren Halbwertsbreiten gegenüber dem Mittelwert verschoben. Demgegenüber liegen die Halbwertsbreiten der eindimensionalen Diffraktogramme bei POWGEN sehr nah an den minimal auftretenden Breiten des winkel- und wellenlängendispersiven Falles. Aus dem unteren Teil von Abbildung 47 wird ersichtlich, dass im Bereich kleiner d -Werte, der für viele wissenschaftliche Fragestellungen, wie bspw. der anisotropen Auslenkungsparameter, der interessante ist, die Auflösungen von POWGEN und POWTEX nahezu identisch sind. Dieser wichtige Messbereich wird beim Konzept der winkel- und wellenlängendispersiven Auswertung

für das Instrument POWTEX als essentieller Schritt zur Ausnutzung des vollen Potentials von POWTEX angesehen. Für beide Instrumente basiert die Parametrisierung der Halbwertsbreite im winkel- und wellenlängendispersiven Fall auf fundamentalen physikalischen Eigenschaften des Instrumentes und der Probe. Dadurch hebt sich die mathematische Beschreibung deutlich von den im eindimensionalen Fall genutzten Funktionalen ab und erlaubt eine striktere und physikalisch sinnvollere Zuordnung weiterer die Reflexform beeinflussender Effekte.

6. Verfeinerung nach der Rietveld-Methode

Nach der Parametrisierung aller für die Beschreibung der Profilfunktion $\Omega(x_i - x_{hkl})$ nötigen Parameter kann eine Rietveld-Verfeinerung winkel- und wellenlängendispersiver Datensätze durchgeführt werden. Im weiteren Verlauf des Kapitels werden die Ergebnisse von Verfeinerungen an unterschiedlichen POWTEX- und POWGEN-Datensätzen vorgestellt. Alle Verfeinerungen wurden mit Hilfe selbstgeschriebener Funktionen und Skripte im Programm MATLAB durchgeführt. Wie bereits in Kapitel 5 (Seite 60) erwähnt, wurden alle das Strukturmodell betreffenden Parameter (h, k, l, M, F^2) aus der Verfeinerung eindimensionaler Daten übernommen, da es nicht das Ziel dieser Arbeit ist, eine eigenständige Rietveld-Software zu programmieren. Vielmehr steht eine grundlegende Ausarbeitung der Vorgehensweisen im winkel- und wellenlängendispersiven Fall im Vordergrund. Daher wurde in MATLAB auch nur eine rudimentäre Anpassungsroutine entwickelt, die die Verfeinerung eines Skalierungsfaktors, der Gitterparameter, eines zusätzlichen Untergrundbeitrags sowie der zur jeweiligen Profilfunktion beitragenden Parameter erlaubt. Genutzt wurde hierzu die MATLAB-interne *fit*-Funktion, die an die speziellen Bedürfnisse der winkel- und wellenlängendispersiven Auswertung angepasst wurde. So wurden spezielle Routinen für die Initialisierung der Anpassung und die Berechnung der Profilfunktion (sowohl für POWTEX als auch für POWGEN) geschrieben. Beispielhaft sind diese beiden Routinen für die Auswertung eines POWGEN-Datensatzes in den Anhängen G und H abgedruckt. Die in dieser Arbeit angegebenen Rechenzeiten beziehen sich auf ein ASUS K73S Notebook mit Intel Core i5-2410M (2 Cores @ 2.3 GHz) Prozessor und 6 GB RAM-Speicher.

In den folgenden Abschnitten werden die abgeleiteten Parametrisierungen genutzt, um für jedes der beiden Instrumente eine Rietveld-Verfeinerung winkel- und wellenlängendispersiver Diffraktogramme am Beispiel von NAC durchzuführen. NAC wurde ausgewählt, da es sich bei der an POWGEN vermessenen Probe um den Standard mit den geringsten Probeneinflüssen auf die Reflexform handelt. Für beide Instrumente wurde eine zusätzliche Verfeinerung durchgeführt, um die Übertragbarkeit der abgeleiteten Parametrisierungen zu überprüfen. Genutzt wurde hierfür ein Datensatz von CuNCN, da dieser ebenfalls für beide Instrumente zur Verfügung stand und nicht zur Herleitung der Parametrisierungen genutzt wurde. Für alle Verfeinerungen wurde im Vorfeld eine

Korrektur des wellenlängenabhängigen Untergrundes vorgenommen (siehe Kapitel 5.3 auf Seite 80), so dass der Untergrund in der endgültigen Verfeinerung nur noch durch einen Parameter (BG) bestimmt wird. Die erhaltenen Ergebnisse werden abschließend mit den Ergebnissen einer normalen Verfeinerung eindimensionaler POWGEN-Daten verglichen und diskutiert.

6.1. Verfeinerung simulierter Daten (POWTEX)

$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ kristallisiert in der Raumgruppe $I2_13$ (Nr. 199). Die damit verbundene hohe Symmetrie führt in Kombination mit einem großen Gitterparameter von über zehn Ångström zu Reflexen, die über weite Teile des winkel- und wellenlängendispersiven Diffraktogramms gut separiert sind und damit die Verfeinerung eines solchen Datensatzes vereinfachen. Lediglich im Bereich sehr kleiner d -Werte treten zum Teil stark überlappende Reflexe auf. Im Gegensatz dazu ist bei CuNCN , das in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmcm$ (Nr. 63) kristallisiert und insgesamt kleinere Gitterparameter besitzt, vermehrt mit dem Auftreten überlappender Reflexe zu rechnen. Da zur Simulation aller POWTEX-Datensätze das gleiche Wellenlängenband von $1,0 \text{ \AA} < \lambda < 2,4 \text{ \AA}$ genutzt wurde, besitzen alle Diffraktogramme bei Verwendung des gleichen Binning-Schemas auch die gleiche Anzahl an Datenpunkten. Für vierzig $d_\perp$ -Schnitte und zehn Punkten pro voller Halbwertsbreite ergeben sich so etwas mehr als 84000 Datenpunkte.

In Abbildung 48 sind das anhand des Monte-Carlo-Modells von POWTEX simulierte Diffraktogramm, das aus der Rietveld-Verfeinerung berechnete Diffraktogramm sowie ein Differenzbild ($I_{i,\text{Sim}} - I_{i,\text{Calc}}$) für die simulierten NAC-Daten zu sehen. Das simulierte und das auf Basis der Rietveld-Verfeinerung berechnete Diffraktogramm sind nahezu identisch. Lediglich im Differenzbild wird deutlich, dass speziell zu den Rändern hin und bei den intensitätsstarken Reflexen Abweichungen im Bereich von maximal sechs Prozent auftreten. Ansonsten ist über das gesamte Diffraktogramm eine Abweichung von weniger als zwei Prozent vorhanden. Die Rechenzeit für die Rietveld-Verfeinerung betrug circa sieben Minuten bei gleichzeitiger Verfeinerung von sechs Parametern. Analog zum üblichen Vorgehen bei der Parametrisierung der instrumentellen Beiträge zur Profilfunktion wurden bei der Anpassung an die für POWTEX simulierten Daten zunächst nur die Profilparameter bei festgehaltenem Gitterparameter verfeinert. Auf diese Weise soll sichergestellt werden, dass auch bei Verfeinerung anderer Substanzen zuverlässige Gitterparameter ermittelt werden können.

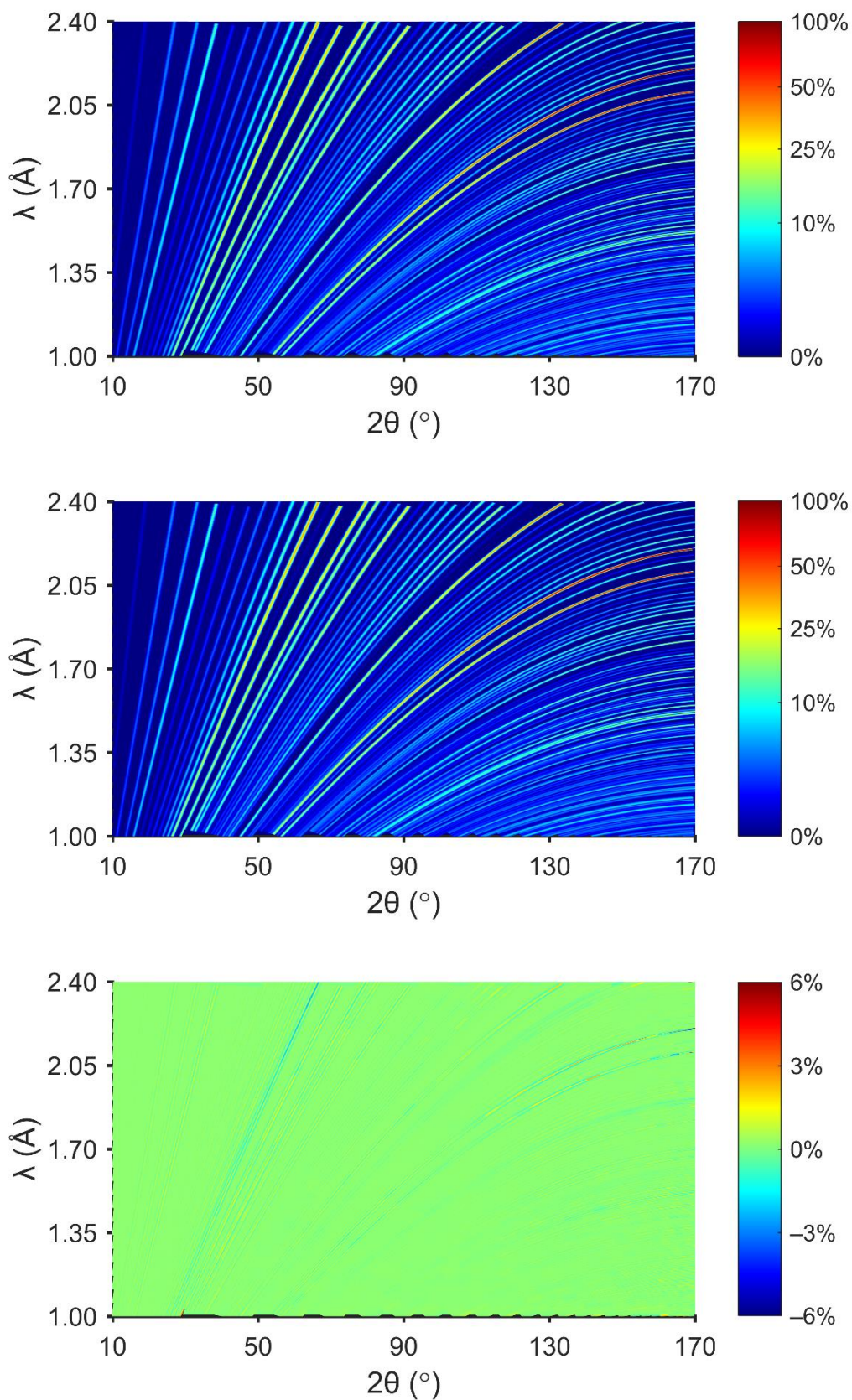


Abbildung 48: Simuliertes Diffraktogramm (oben), berechnetes Diffraktogramm (Mitte) und Differenzbild (unten) basierend auf dem Strukturmodell einer NAC-Probe. Farbskala des Differenzbildes bezieht sich auf die prozentuale Abweichung vom Reflex mit der höchsten Intensität.

Die Rietveld-Verfeinerung mit konstantem Gitterparameter führt bereits zu einer sehr guten Anpassung. Dies ist auch zu erwarten, da die Simulation auf den Gitterparametern aus Anhang E basiert. Für alle Parameter zeigten sich bei zusätzlicher Verfeinerung des Gitterparameters keine Änderungen. Dies war ebenso zu erwarten, da der vorgegebene Gitterparameter bereits dem zur Simulation verwendeten entsprach. Die aus der Verfeinerung erhaltenen Parameter sind in Tabelle 17 zusammen mit den Startwerten wiedergegeben.

Tabelle 17: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung simulierter winkel- und wellenlängen-dispersiver Daten einer NAC-Probe. Während der Verfeinerung festgehaltene Werte sind *kursiv* gesetzt.

Parameter	Wert vor der Verfeinerung	Werte nach der Verfeinerung	
		Gitterparameter fest	Gitterparameter freigegeben
Skalierungsfaktor S	1	0,00099(3)	0,00099(3)
Untergrund BG	0	0,000(3)	0,000(3)
Gitterparameter ($\text{\AA}$): a	10,25142	<i>10,25142</i>	10,25142(3)
$\Delta\theta_{\text{Korr,H}}$	0,59	0,747(5)	0,747(5)
$\Delta_{\text{add,H}}$	8×10^{-4}	0,00(8)	0,00(8)
ΔS	0,35	0,30(2)	0,30(2)
$\Delta\theta_{\text{Korr},\delta}$	0,58	0,57(3)	0,57(3)
$\Delta_{\text{add},\delta}$	0	0,000(5)	0,000(4)
R^2	-	0,998	0,998
R_P	-	4,05	4,05
R_B	-	3,66	3,66

Sowohl der Bragg- R -Wert als auch der Profil- R -Wert zeigen eine sehr gute Anpassung an die simulierten Daten an, was auf die sehr gute Statistik der simulierten Datensätze zurückzuführen ist. Um auszuschließen, dass die Güte der Verfeinerung nur daher rührt, dass die Startwerte der Profilparameter aus demselben Datensatz abgeleitet wurden, ist eine zusätzliche Verfeinerung von simulierten Daten basierend auf dem Strukturmodell von CuNCN durchgeführt worden. Da probenbasierte Einflüsse (abgesehen von der Probengröße) im Rahmen der Simulationen unberücksichtigt blieben, sollte die anhand der NAC-Daten abgeleitete Parametrisierung unverändert auf die CuNCN-Daten übertragbar sein. Die Ergebnisse dieser Verfeinerung sind in Abbildung 49 und Tabelle 18 zusammengefasst.

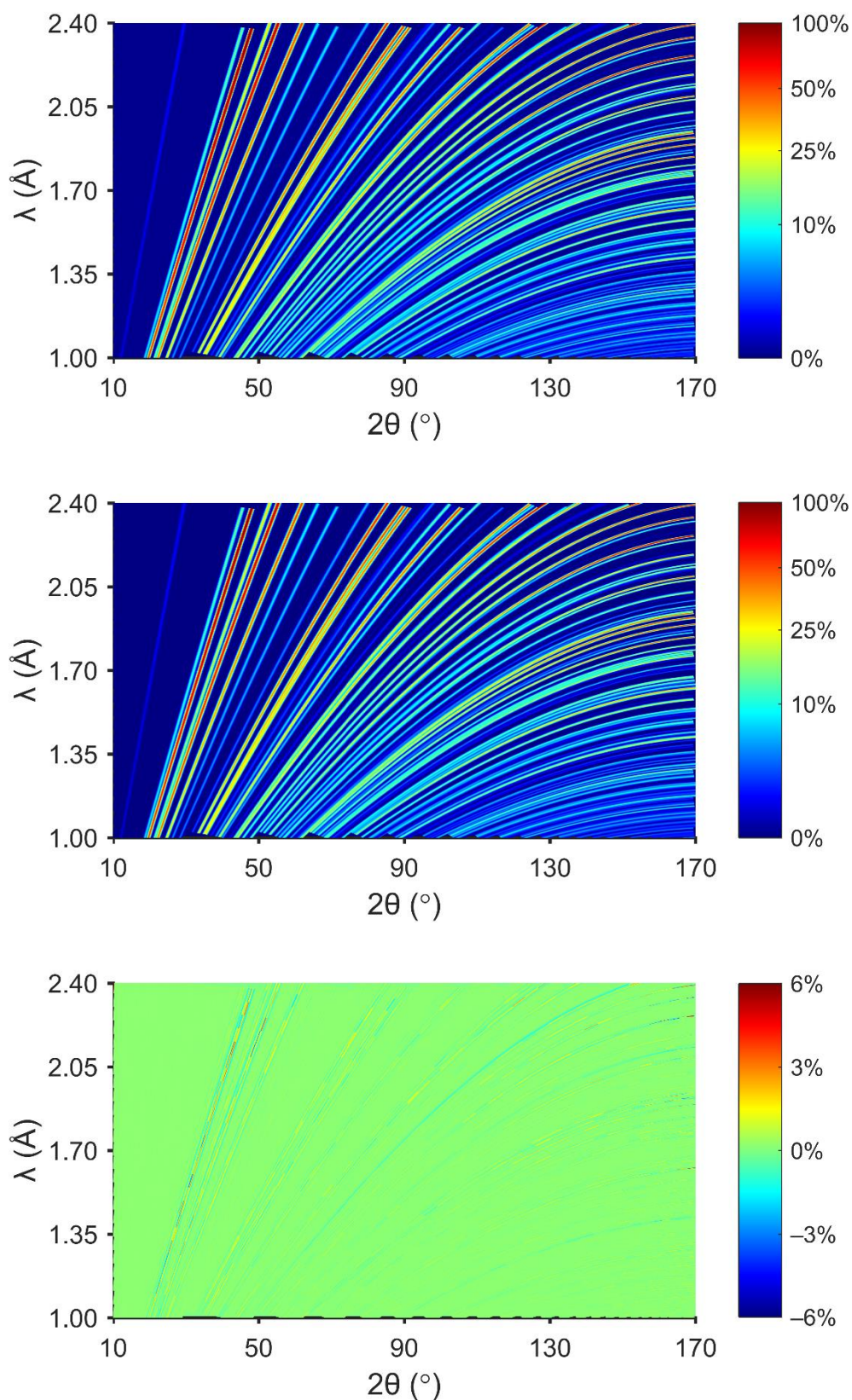


Abbildung 49: Simuliertes Diffraktogramm (oben), berechnetes Diffraktogramm (Mitte) und Differenzbild (unten) basierend auf dem Strukturmodell einer CuNCN-Probe. Farbskala des Differenzbildes bezieht sich auf die prozentuale Abweichung vom Reflex mit der höchsten Intensität.

Tabelle 18: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung simulierter winkel- und wellenlängen-dispersiver Daten einer CuNCN-Probe. Während der Verfeinerung festgehaltene Werte sind *kursiv* gesetzt.

Parameter	Wert vor der Verfeinerung	Wert nach der Verfeinerung	
		Gitterparameter fest	Gitterparameter freigegeben
Skalierungsfaktor S	1	0,99(2)	0,99(2)
Untergrund BG	0	0,000(3)	0,000(3)
Gitterparameter (Å): a	2,9890	<i>2,98909</i>	2,98911(9)
b	6,1420	<i>6,14199</i>	6,1419(3)
c	9,4010	<i>9,40088</i>	9,4008(1)
$\Delta\theta_{\text{Korr,H}}$	0,59	0,745(4)	0,746(6)
$\Delta_{\text{add,H}}$	8×10^{-4}	0,00(4)	0,00(4)
ΔS	0,35	0,30(3)	0,30(3)
$\Delta\theta_{\text{Korr},\delta}$	0,58	0,57(5)	0,57(5)
$\Delta_{\text{add},\delta}$	0	0,000(9)	0,000(9)
R^2	-	0,995	0,996
R_P	-	5,67	5,66
R_B	-	4,34	4,32

Auch hier sind die Gitterparameter a , b und c nach der Verfeinerung im Rahmen der Standardabweichung identisch mit zu den jeweiligen Werten der zur Simulation genutzten Strukturdatei (siehe Anhang F). Es zeigt sich, dass die bei der Verfeinerung der CuNCN-Daten erhaltenen Parameter für die Halbwertsbreite H und den Versatz δ im Rahmen der Standardabweichung identisch zu denen der Verfeinerung der NAC-Probe sind. Die durch Verfeinerung des kompletten Diffraktogramms bei festgehaltenen Gitterparametern gewonnenen Parameter für die Profilkfunktion können damit als instrumentelle Konstanten angesehen werden. Etwaige in späteren Auswertungen auftretende Änderungen im Verlauf der Halbwertsbreite oder in der Halbwertsbreite einzelner Reflexe müssen entsprechend anhand einer mathematischen Beschreibung probenabhängiger Eigenschaften (z. B. Spannungen oder Größeneffekte) speziell für den winkel- und wellenlängendispersiven Fall implementiert werden.

6.2. Verfeinerung gemessener Daten (POWGEN)

Für eine erste Verfeinerung wurde der Gitterparameter von NAC zunächst als Konstante übernommen, während die Profilparameter verfeinert wurden. Hierdurch soll erneut sichergestellt werden, dass bei der Verfeinerung einer anderen Substanz die Gitterparameter zuverlässig ermittelt werden können. Durch die Instabilität der Exponentialfunktion und das Zusammenwirken aller Profilparameter auf die Netzebenenabstände ist dieses Vorgehen bei POWGEN unabdingbar, da ansonsten abweichende Gitterparameter erhalten werden können. Das Ergebnis einer solchen Rietveld-Verfeinerung ist für die gemessenen NAC-Daten in Abbildung 51 auf der nächsten Seite dargestellt, und die Werte der verfeinerten Skalierungs- und Untergrundparameter sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Es wurden vier mit unterschiedlichen Wellenlängenbändern aufgenommene Datensätze kombiniert und gemeinsam verfeinert. Die verwendeten Wellenlängenbänder entsprechen dem zweiten, vierten, fünften und sechsten Eintrag aus Tabelle 13 (Seite 97). Man erhält bereits eine zufriedenstellende Anpassung an die gemessenen Daten ($R^2 = 0,953$), bei der die mittlere Abweichung der Reflexintensitäten weniger als 5% beträgt. In Abbildung 50 ist für einen Reflex bei $d = 2,185 \text{ \AA}$ die Differenz zwischen gemessener Intensität und berechneter Intensität zusammen mit den gemessenen sowie den berechneten Werten dargestellt.

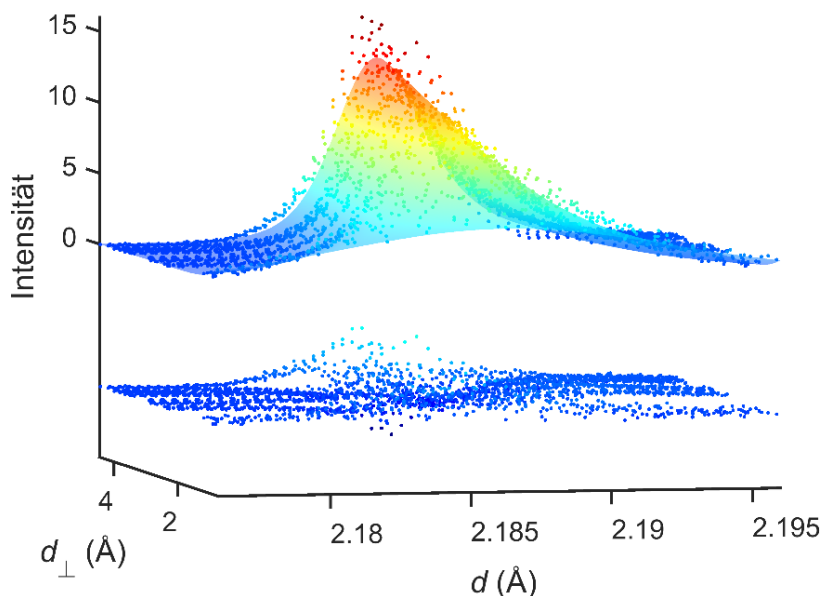


Abbildung 50: Darstellung von gemessenen Intensitätswerten, berechneten Intensitätswerten (Hyperfläche) und Intensitätsdifferenz ($I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}}$) für einen Reflex bei $d = 2,185 \text{ \AA}$.

Die eingezeichnete Hyperfläche der berechneten Intensität in Abbildung 50 gibt den Intensitätsverlauf der gemessenen Werte sehr gut wieder.

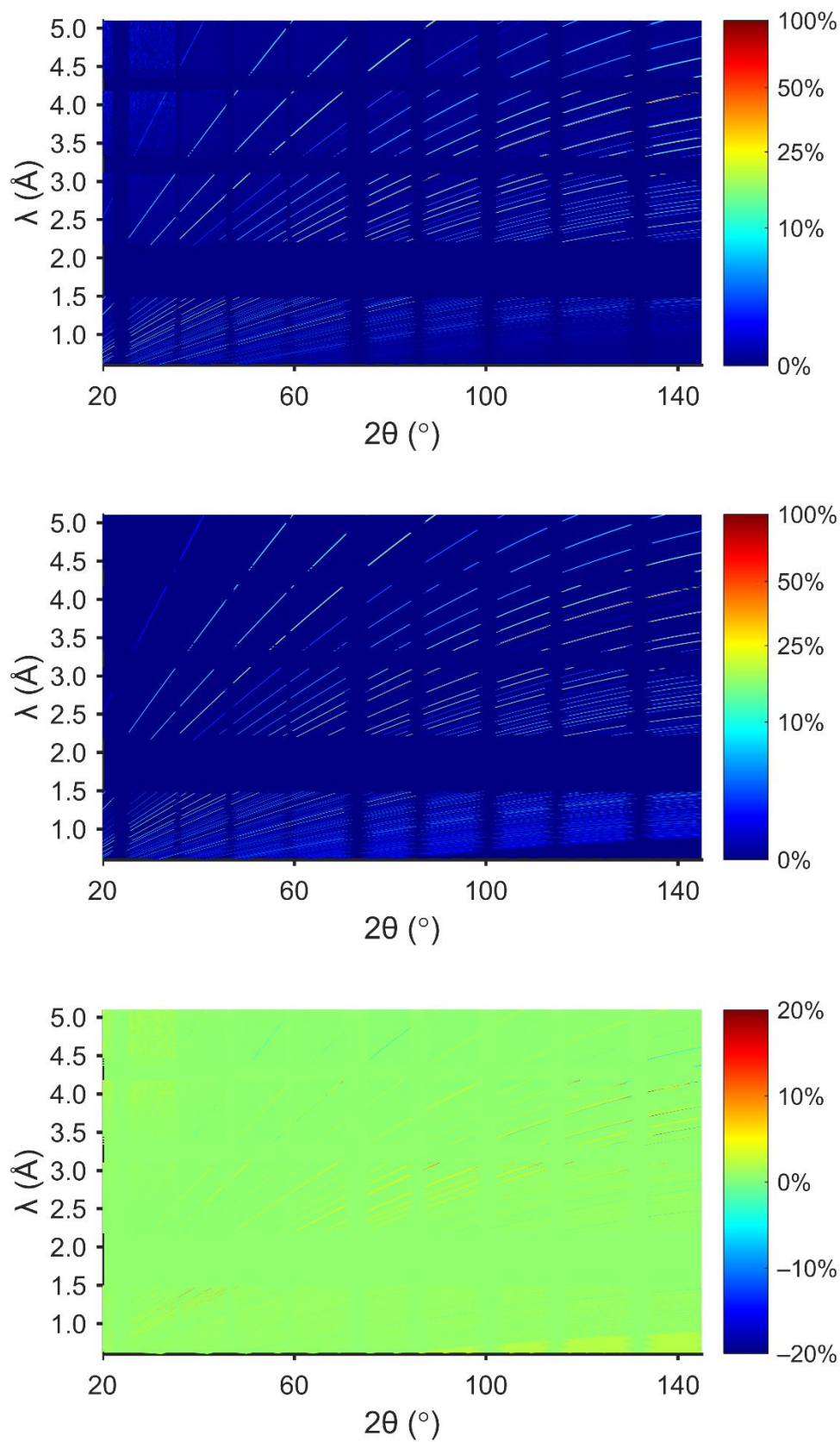


Abbildung 51: Gemessenes Diffraktogramm (oben), mit festgehaltenen Profilparametern berechnetes Diffraktogramm (Mitte) und Differenzbild (unten) einer an POWGEN vermessenen NAC-Probe. Farbskala des Differenzbildes bezieht sich auf die prozentuale Abweichung vom Reflex mit der höchsten Intensität.

Durch das gegenüber eindimensionalen Diffraktogrammen deutlich höhere Rauschen im gesamten Bereich des Diffraktogramms finden sich entlang der Reflexe mit hoher Intensität auch die größten Abweichungen im Differenzbild, und der Profil- R -Wert liegt mit $R_P(2D) = 23,22$ naturgemäß deutlich höher als der entsprechende Wert einer konventionellen eindimensionalen Verfeinerung ($R_P(1D) = 4,87$). Der Bragg- R -Wert liegt für die zweidimensionale Verfeinerung bei $R_{\text{Bragg}}(2D) = 8,34$, also in der gleichen Größenordnung des $R_{\text{Bragg}}(1D) = 3,56$ für den eindimensionalen Fall. Gibt man anschließend die Profilparameter bei festgehaltenem Gitterparameter frei, so erhält man die ebenfalls in Tabelle 19 zusammengefassten Ergebnisse. Die einzelnen Parameter ändern sich zum Teil deutlich. Vor allem der α_1 -Parameter hat sich gegenüber der Parametrisierung anhand einzelner $d_{\perp}$ -Schnitte noch einmal deutlich geändert, was auf die gleichzeitige Anpassung an alle Reflexe während der Rietveld-Verfeinerung des kompletten Datensatzes zurückzuführen ist.

Tabelle 19: Nach der Verfeinerung eines am Instrument POWGEN gewonnen Datensatzes einer NAC-Probe erhaltene Parameter. Nicht verfeinerte Parameter sind *kursiv* gesetzt.

Parameter	Wert vor der Verfeinerung	Wert nach der Verfeinerung	
		Profilparameter fest	Profilparameter verfeinert
Skalierungsfaktor S	1	36,53(8)	37,6(2)
Untergrund BG	0	0,0041(2)	0,0023(2)
Gitterparameter ($\text{\AA}$): a	10,25142	<i>10,25142</i>	<i>10,25142</i>
$\Delta\theta_{\text{Korr}}$	0,887	<i>0,887</i>	0,731(8)
Δ_{add}	0,00080	<i>0,00080</i>	0,00020(1)
η'	0,36	<i>0,36</i>	0,47(2)
α_0	-0,008	<i>-0,008</i>	-0,0028(7)
α_1 [$\text{\AA}$]	0,126	<i>0,126</i>	0,0081(3)
β_0	-0,01	<i>-0,01</i>	-0,0074(3)
β_1 [$\text{\AA}$]	0,085	<i>0,085</i>	0,065(4)
R^2	-	0,953	0,964
R_P	-	23,22	22,21
R_B	-	8,34	7,61

Da die experimentell gemessenen Intensitäten durch die berechneten Werte sehr gut wiedergegeben werden, kann die aus der Anpassung der NAC-Daten gewonnene

Parametrisierung genutzt werden, um einen Datensatz einer am Instrument POWGEN gemessenen CuNCN-Probe zu verfeinern. Alle Profilparameter wurden aus der NAC-Parametrisierung übernommen und als Konstanten angesehen. Lediglich der Skalierungsfaktor S sowie ein zusätzlicher Untergrundbeitrag BG wurden verfeinert. Für die Verfeinerung der CuNCN-Daten ergibt sich hierdurch eine nicht zufriedenstellende Anpassung an die gemessenen Daten ($R^2 = 0,742$). Die mittlere Abweichung liegt im Bereich von über 10%, mit maximalen Abweichungen von etwas mehr als 60%. Für alle Reflexe ist die anhand der vorgegebenen Parameter berechnete Halbwertsbreite zu gering. In Abbildung 52 ist dies für ausgewählte Reflexe in einem d -Bereich von $2,6 \text{ \AA} < d < 3,2 \text{ \AA}$ für einen $d_{\perp}$ -Schnitt bei $d_{\perp} = 1,476 \text{ \AA}$ dargestellt.

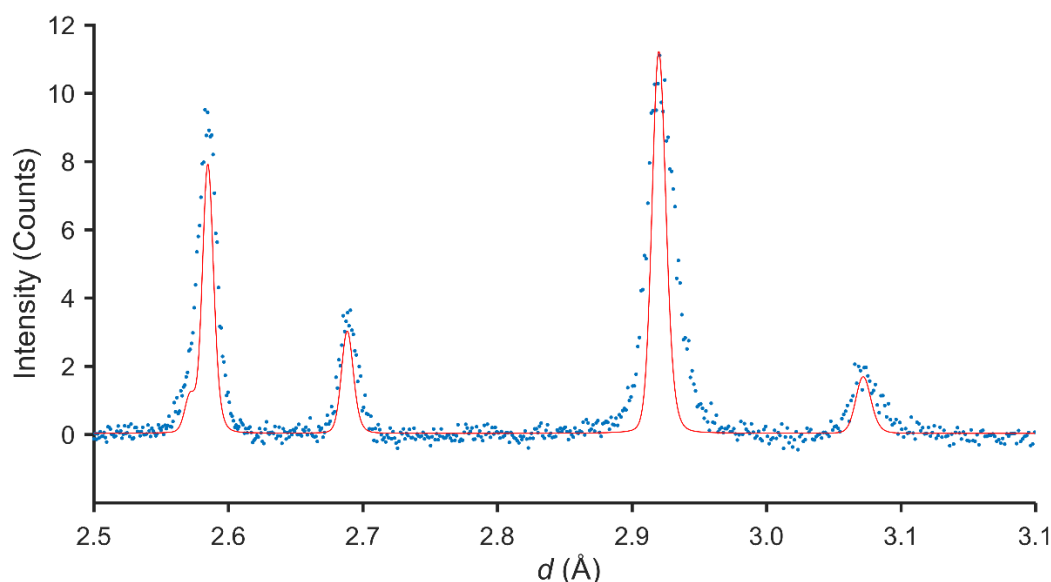


Abbildung 52: Vergleich von gemessenen und mit festgehaltenen Profilparametern berechneten Intensitäten einer an POWGEN vermessenen CuNCN-Probe.

Bereits bei der Verfeinerung der eindimensionalen Daten zeigten sich zusätzliche Probenbeiträge zur Reflexbreite, sodass sich die anhand der zweidimensionalen NAC-Daten abgeleiteten Profilparameter erwartungsgemäß nicht ohne weitere Anpassung auf die CuNCN-Messung übertragen lassen. Daher wurden in einer zweiten Verfeinerung alle Parameter bis auf die α - und β -Parameter freigegeben. Die Ergebnisse dieser Anpassung sind in Abbildung 53 gezeigt und zusammen mit den verfeinerten Parametern der ersten Anpassung in Tabelle 20 angegeben. Die neuerliche Verfeinerung ergibt eine deutlich bessere Anpassung an die gemessenen Daten ($R^2 = 0,923$) mit leicht veränderten Gitterparametern. Insbesondere die Werte für $\Delta\theta_{\text{kor}}$ und η' wurden angepasst, um die insgesamt breiteren Reflexe sowie die sich daraus ergebenden

Profilformen abzubilden. Da diese eigentlich durch weitere, die Probeneinflüsse beschreibende Korrekturterme berücksichtigt werden müssten, sind die hier erhaltenen Parameter verfälscht und lassen noch keine Interpretation des Ursprungs der Reflexverbreiterung zu. So wurde bereits bei der Verfeinerung von eindimensionalen Daten der CuNCN-Probe eine vorhandene Mikrospannung („*micro-strain*“) gefunden (Jacobs, et al., 2013). Diese führen zu *hkl*-abhängigen Reflexverbreiterungen und wurden für den eindimensionalen Fall in Form eines sogenannten „*quartic model*“ berücksichtigt. Für den zweidimensionalen Fall wurde eine derartige Korrektur probenseitiger Effekte noch nicht implementiert und stellt zusammen mit der Einbindung weiterer Probeneffekte für den zweidimensionalen Fall eine der zukünftigen Herausforderungen dar.

Tabelle 20: Nach der Verfeinerung eines an POWGEN gewonnen Datensatzes einer CuNCN-Probe erhaltene Parameter. Nicht verfeinerte Parameter sind *kursiv* gesetzt.

Parameter	Wert vor der Verfeinerung	Wert nach der Verfeinerung	
		Parameter fest	Profilparameter-verfeinert
Skalierungsfaktor S	1	16,1(4)	30,2(2)
Untergrund BG	0	0,032(4)	0,072(3)
Gitterparameter (Å): a	2,98909	<i>2,98909</i>	2,98846(9)
b	6,14199	<i>6,14199</i>	6,1414(2)
c	9,40088	<i>9,40088</i>	9,4002(4)
$\Delta\theta_{\text{Korr}}$	0,731	<i>0,731</i>	1,63(3)
Δ_{add}	0,00020	<i>0,00020</i>	0,0022(8)
η'	0,47	<i>0,47</i>	5,17(6)
α_0	-0,0028	<i>-0,0028</i>	<i>-0,0028</i>
α_1 [Å]	0,0081	<i>0,0081</i>	<i>0,0081</i>
β_0	-0,0074	<i>-0,0074</i>	<i>-0,0074</i>
β_1 [Å ⁻¹]	0,065	<i>0,065</i>	<i>0,065</i>
R^2	-	0,742	0,923
R_P	-	25,31	17,2
R_B	-	13,41	11,5

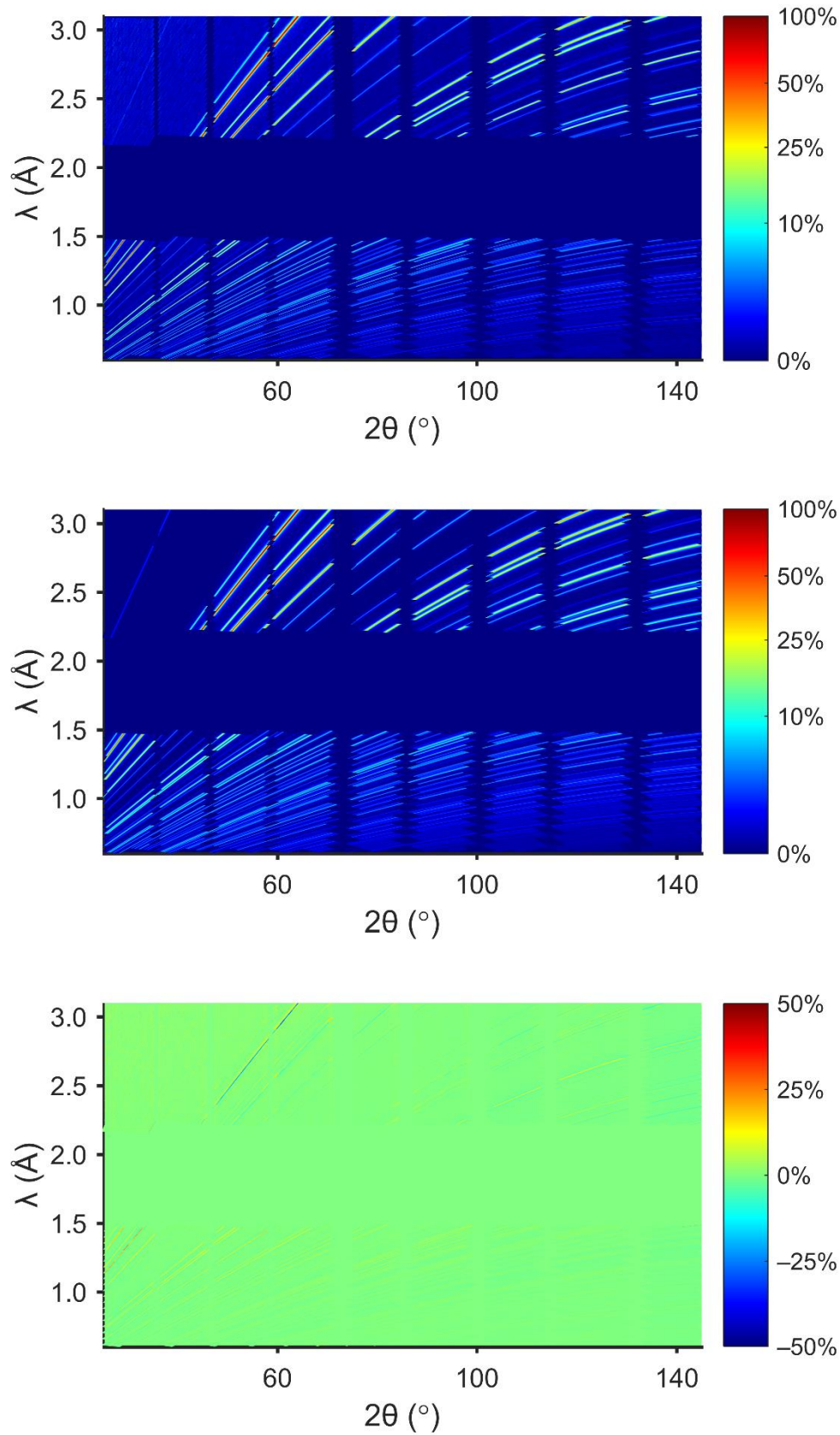


Abbildung 53: Gemessenes Diffraktogramm (oben), berechnetes Diffraktogramm (Mitte) und Differenzbild (unten) einer an POWGEN vermessenen CuNCN-Probe bei Verfeinerung der Parameter $\Delta\theta_{\text{kor}}'$, Δ_{add} und η' . Farbskala des Differenzbildes bezieht sich auf die prozentuale Abweichung vom Reflex mit der höchsten Intensität.

6.3. Diskussion der erhaltenen Ergebnisse

Vergleicht man die erhaltenen Ergebnisse der winkel- und wellenlängendispersiven Rietveld-Verfeinerung mit denen einer konventionellen Verfeinerung eindimensionaler Diffraktogramme, so muss zunächst festgehalten werden, dass die Rechendauer bei der eindimensionalen Verfeinerung deutlich geringer ist als im Fall der winkel- und wellenlängendispersiven Auswertung. Dies ist zum einen auf die Verwendung von MATLAB als Werkzeug für die Durchführung der Rietveld-Verfeinerung zurückzuführen und zum anderen auf die sicherlich noch nicht auf kurze Rechenzeiten hin optimierten, selbstentwickelten Routinen. So nahm bei der Berechnung der pV-b2b-Profilfunktion nach Gleichung (3.38) auf Seite 27 die Berechnung der exponentiellen Integrale mit komplexem Argument bereits über neunzig Prozent der Rechenleistung in Anspruch. Hier würde eine Auslagerung in Fortran- oder C-basierte Routinen einen deutlichen Geschwindigkeitszuwachs geben. Eine Optimierung der Rechengeschwindigkeit fand bisher nicht statt, da es von Anfang an nicht das Ziel war, eine eigene Rietveld-Software zu entwickeln. Vielmehr sollten die nötigen Grundlagen zur Auswertung von winkel- und wellenlängendispersiven Datensätzen geschaffen werden. Die entwickelten Algorithmen und Parametrisierungen sollen idealerweise anschließend in bereits bestehende Software-Pakete für die Rietveld-Verfeinerung implementiert werden.

Will man nun die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung winkel- und wellenlängendispersiver Datensätze von POWGEN mit denen der konventionellen Verfeinerung eindimensionaler Daten mit dem Programm FullProf vergleichen, so sind in erster Linie die ermittelten Gitterparameter zwischen den verschiedenen Ansätzen vergleichbar. Sobald der hier ausgearbeitete Ansatz in gängige Rietveld-Programme implementiert ist, können auch die für die Chemie interessanteren Aspekte wie Bindungslänge, Bindungswinkel oder auch Besetzungsunterschiede untersucht werden. Durch die geänderte Parametrisierung der Halbwertsbreite und des Mischungsparameters können diese nicht direkt miteinander verglichen werden. In Abbildung 54 sind die Halbwertsbreiten für den eindimensionalen Fall (berechnet nach Gleichungen (3.41) bis (3.44) mit den jeweils in der zugehörigen IRF-Datei des Messzyklus 2016A hinterlegten Parametern) und den zweidimensionalen Fall (berechnet mit der jeweils kleinsten und größten Wellenlänge jedes Wellenlängenbandes) abgebildet. Es zeigt sich, dass der Trend für die Halbwertsbreite in allen Wellenlängenbändern durch die zweidimensionale Parametrisierung gut wiedergegeben wird. Vor allem im Bereich kleiner d -Werte

orientiert sich der Verlauf in allen Bändern an der besten Auflösung des zweidimensionalen Falles. Grund hierfür ist der Verlauf dieser Reflexe in einem flachen Bereich der Auflösungskurve (siehe Kapitel 5.4.4 auf Seite 109). Erst zu größeren d -Werten hin verläuft die Halbwertsbreite im eindimensionalen Fall annähernd mittig zwischen der besten und der schlechtesten Auflösung des zweidimensionalen Falls.

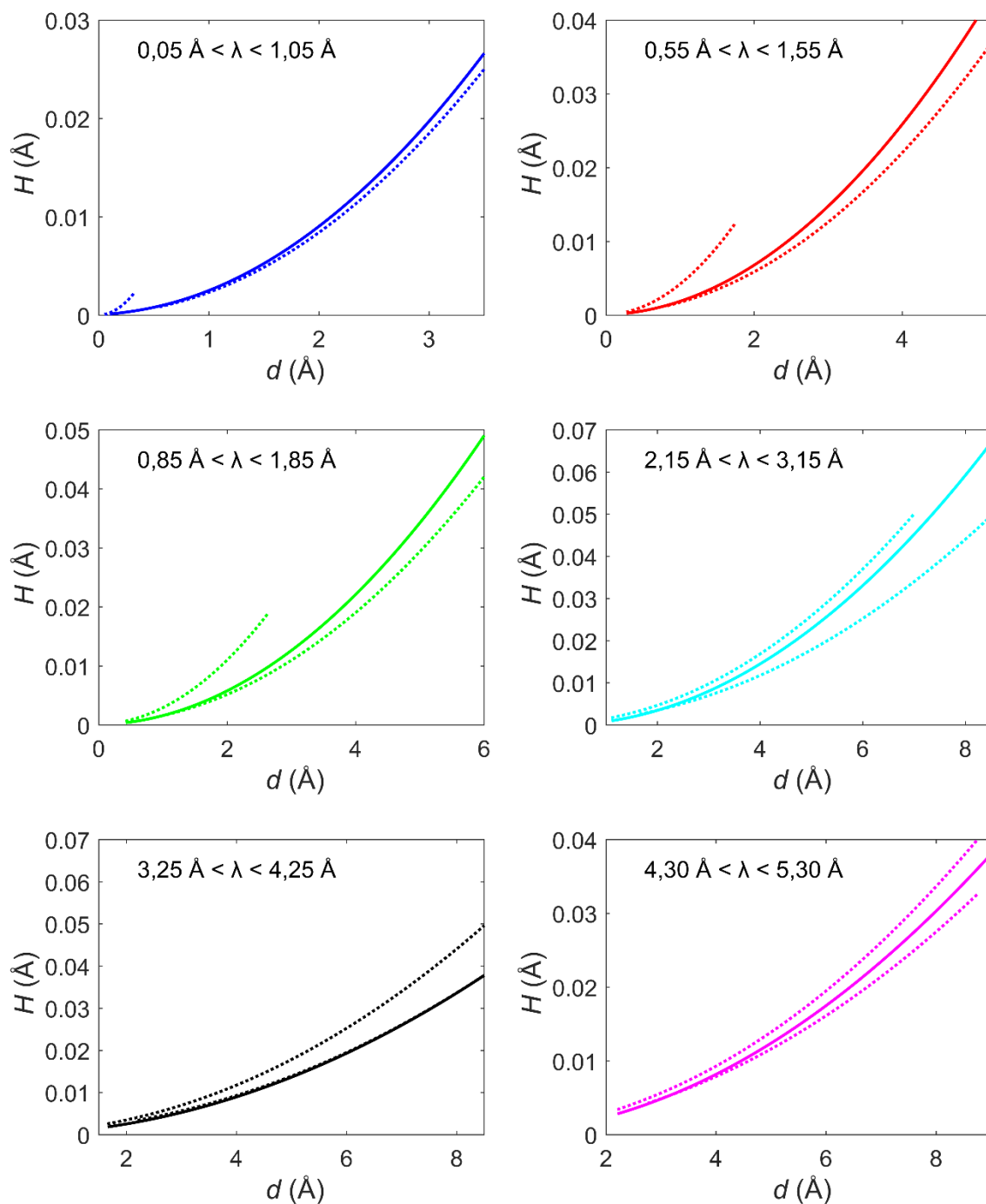


Abbildung 54: Vergleich der Halbwertsbreiten des eindimensionalen Falls (durchgehende Linien) mit der bestmöglichen und der schlechtesten Auflösung des zweidimensionalen Falles (gestrichelte Linien) für die unterschiedlichen Wellenlängenbänder von POWGEN.

Der Verlauf des Mischungsparameters η ist für die unterschiedlichen Wellenlängenbänder des eindimensionalen Falls und für den winkel- und wellenlängendispersiven Fall ($\eta' = 0,47$) in Abbildung 55 zu sehen.

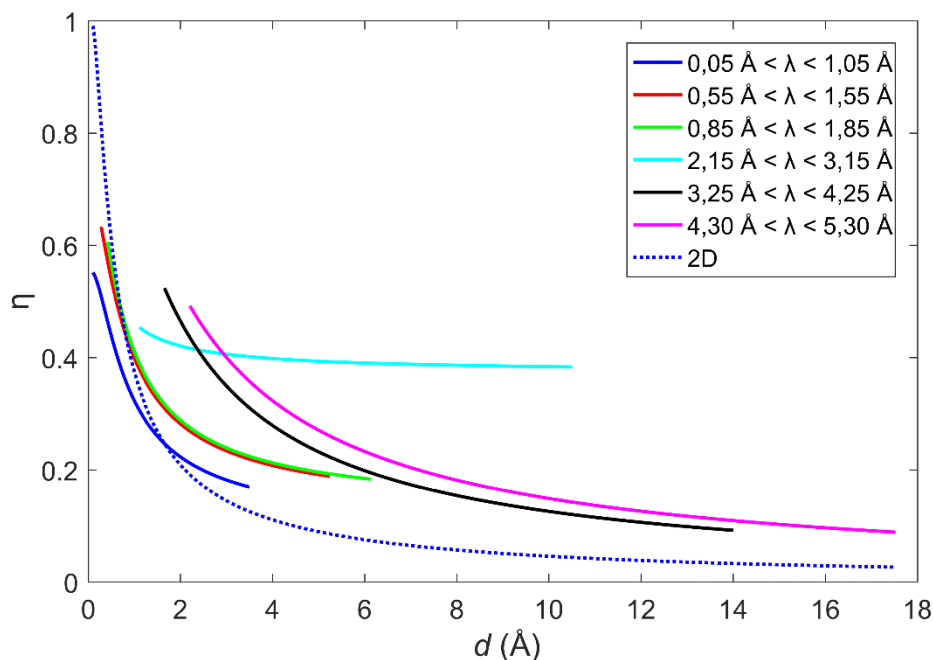


Abbildung 55: Verlauf des Mischungsparameters η in Abhängigkeit vom Netzebenenabstand d für die unterschiedlichen Wellenlängenbänder von POWGEN (durchgezogene Linien) im Vergleich zum Verlauf der Parametrisierung im zweidimensionalen Fall (gestrichelte Linie) nach Gleichung (5.32) auf Seite 102 für einen η' -Wert von 0,47.

Man erkennt den ähnlichen Verlauf der einzelnen aus den IRF-Files berechneten Kurven mit dem Verlauf des zweidimensionalen Falles, wobei die Funktionswerte des eindimensionalen Falles fast immer über der Kurve des zweidimensionalen Falles liegen. Dies lässt sich anhand der Integration von Intensitäten aus unterschiedlichen Auflösungsbereichen erklären, die zumeist zu einem höheren Lorentz-Anteil führt (siehe Kapitel 4.3.6 auf Seite 49).

Die Anstiegs- und Abklingparameter liegen in beiden Fällen in der gleichen Größenordnung und können wegen ihrer starken Korrelation einen größeren Wertebereich einnehmen. Mit der Parametrisierung der winkel- und wellenlängendispersiven Daten wurde eine für alle Wellenlängenbänder geltende Parametrisierung aufgestellt, die vermutlich auch zwischen zwei Messzeitzyklen nur sehr kleinen Schwankungen unterworfen ist, da sie auf fundamentalen Eigenschaften des Instruments beruht.

In Tabelle 21 sind die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von zweidimensionalen Datensätzen von POWGEN und POWTEX im Vergleich zu den Ergebnissen einer

konventionellen Verfeinerung von POWGEN-Daten am Beispiel einer Natrium-Aluminium-Calcium-Fluorid-Probe zusammengefasst. Die Werte von α_0 , α_1 , β_0 und β_1 sind für den eindimensionalen Fall die gemittelten Werte aus den IRF-Dateien der verwendeten Wellenlängenbänder.

Tabelle 21: Gegenüberstellung der Ergebnisse von Rietveld-Verfeinerungen ein- und zweidimensionaler Datensätze einer NAC-Probe.

Parameter	Werte nach der Verfeinerung		
	2D-POWTEX	2D-POWGEN	1D-POWGEN
Gitterparameter (Å): a	10,25142(3)	10,25142	10,2489(2)
$\Delta\theta_{\text{Korr,H}}$	0,747(5)	0,731(8)	-
$\Delta_{\text{add,H}}$	0,00(8)	0,00020(1)	-
ΔS	0,30(2)	-	-
$\Delta\theta_{\text{Korr},\delta}$	0,57(3)	-	-
$\Delta_{\text{add},\delta}$	0,000(4)	-	-
H'	-	0,47(2)	-
α_0	-	-0,0028(7)	0
α_1 [Å]	-	0,0081(3)	0,348
β_0	-	-0,0074(3)	0,0454
β_1 [Å]	-	0,065(4)	0,189
Rechendauer	7 Minuten	2,5 Stunden	5 Minuten
R^2	0,998	0,964	-
R_P	4,05	22,21	4,87
R_B	3,66	7,61	3,56

Der verfeinerte Gitterparameter für POWTEX entspricht dem der verwendeten Input-Datei für die Simulation der Streuung an der Probe. Die hier genutzte Datei basiert auf einem cif-File für einen NIST-Standard und enthält einen Gitterparameter von $a = 10.2514$ Å. Bei POWGEN wurde der Gitterparameter ebenfalls auf diesen Wert festgelegt und nicht verfeinert, um die erhaltenen Profilparameter so einzustellen, dass bei Verwendung dieser Parameter auch für andere Substanzen zuverlässige Gitterparameter ermittelt werden können. Der für den eindimensionalen Fall angegebene Gitterparameter wurde der zum Messzeitzyklus 2016A gehörigen Eingabedatei für FullProf entnommen und weicht von dem der NIST-Datei ab. Die Abweichungen im Fall der eindimensionalen Daten von POWGEN liegen an vermutlich an einer ungenauen

Bestimmung der Anstiegs- und Abklingparameter, da diese einen direkten Einfluss auf die vom Maximum der Reflexintensität abweichende Zentrallage des Reflexes haben. Hier zeigt sich, wie komplex und weitreichend der Einfluss der einzelnen Profilparameter nicht nur auf die Form, sondern auch auf die Lage der einzelnen Reflexe ist.

In Tabelle 22 sind die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von zweidimensionalen Datensätzen der Instrumente POWGEN und POWTEX im Vergleich zu den Ergebnissen einer konventionellen Verfeinerung von POWGEN-Daten am Beispiel einer CuNCN-Probe zusammengefasst. Hier liegen die erhaltenen Gitterparameter deutlich näher beieinander. Da die zur Simulation der POWTEX-Daten genutzte Strukturdatei aus der eindimensionalen Verfeinerung der CuNCN-Daten abgeleitet wurde, sind die Gitterparameter dieser beiden Verfeinerungen im Rahmen der Standardabweichung identisch. Die insgesamt etwas schlechtere Anpassung der 2D-POWGEN-Daten lässt sich auf eine in der Probe vorhandene Mikrospannung („*Micro-Strain*“) zurückführen, die eine *hkl*-abhängige Reflexverbreiterung hervorruft (Jacobs, et al., 2013) und während der Verfeinerung der zweidimensionalen Daten unberücksichtigt blieb. Eine Berücksichtigung dieses Probeneinflusses im zweidimensionalen Fall würde wahrscheinlich zu einer besseren Rietveld-Verfeinerung führen. Zusätzlich basieren sowohl die Daten aus der eindimensionalen Verfeinerung als auch die Strukturdatei für die POWTEX-Verfeinerung nur auf dem niedrigeren Wellenlängenband, während für die zweidimensionale Auswertung beide Wellenlängengebänder genutzt wurden. Bei der gleichzeitigen Verfeinerung beider Wellenlängengebänder im eindimensionalen Fall erhält man Gitterparameter von $a = 2,98898 \text{ \AA}$, $b = 6,14264 \text{ \AA}$ und $c = 9,4021 \text{ \AA}$, die nahezu identisch zu den anhand der zweidimensionalen Auswertung ermittelten Gitterparametern sind. Die für den eindimensionalen Fall angegebenen Profilparameter sind wieder die gemittelten Werte aus den beiden zugehörigen IRF-Dateien. Es wurden die IRF-Dateien des Messzyklus 2016A verwendet, da die IRF-Dateien des Messzyklus 2012A noch Parameter für eine abweichende Profelfunktion mit einem zusätzlichen Übergang zwischen thermischen und epithermischen Neutronen beinhalten. Die Parameter zur Beschreibung der Exponentialfunktion im zweidimensionalen Fall unterscheiden sich dabei deutlich von den aus den IRF-Dateien gemittelten Parametern für den eindimensionalen Fall. Dies ist sowohl aufgrund der Integration entlang der einzelnen Reflexverläufe als auch durch die geänderte analytische Beschreibung von β zu erwarten. Insgesamt konnte für beide Instrumente eine Rietveld-Verfeinerung winkel- und wellenlängendispersiver Daten-

sätze durchgeführt werden. Selbst für komplexere Profilkfunktionen wie die pV-b2b-Funktion bei POWGEN konnte mit der für den winkel- und wellenlängendispersiven Fall dargelegten Vorgehensweise eine hinreichende Parametrisierung aller für die Beschreibung des Reflexprofils nötigen Parameter erreicht werden.

Tabelle 22: Gegenüberstellung der Ergebnisse von Rietveld-Verfeinerungen ein- und zweidimensionaler Datensätze einer CuNCN-Probe. Während der Verfeinerung festgehaltene Parameter sind *kursiv* gesetzt.

Parameter	Werte nach der Verfeinerung		
	2D-POWTEX	2D-POWGEN	1D-POWGEN
Gitterparameter (Å): <i>a</i>	2,98911(9)	2,98846(9)	2,9890(2)
<i>b</i>	6,1419(3)	6,1414(2)	6,1420 (5)
<i>c</i>	9,4008(1)	9,4002(4)	9,4009(8)
$\Delta\theta_{\text{Korr,H}}$	0,746(6)	1,63(3)	-
$\Delta_{\text{add,H}}$	0,00(4)	0,0022(8)	-
ΔS	0,30(3)	-	-
$\Delta\theta_{\text{Korr},\delta}$	0,57(5)	-	-
$\Delta_{\text{add},\delta}$	0,000(9)	-	-
H'	-	5,17(6)	-
α_0	-	-0,0028	0
α_1 [Å]	-	0,0081	0,424
β_0	-	-0,0074	0,075
β_1 [Å]	-	0,065	0,031
Rechendauer	9 Minuten	1,5 Stunden	3 Minuten
R^2	0,996	0,923	-
R_P	5,66	17,2	4,53
R_B	4,32	11,5	3,11

7. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die grundlegenden Aspekte einer zugleich winkel- und wellenlängendispersiven Auswertung von zweidimensionalen Neutronenpulverdiffraktogrammen ausgearbeitet. Um eine optimale Auswertung mehrdimensionaler Datensätze zu ermöglichen, wurde ein neuartiges Koordinatensystem mit den Koordinaten d und $d_{\perp}$ hergeleitet. Dieses Koordinatensystem bietet besonders im Bereich der Profilbeschreibung enorme Vorteile, da es sich um ein orthogonales Koordinatensystem handelt, bei dem jede $d_{\perp}$ -Kurve senkrecht auf allen im Diffraktogramm vorkommenden Reflexen – gekennzeichnet durch ihre jeweiligen Netzebenenabstände d – steht. Durch die ebenfalls ausgearbeiteten Rechenvorschriften kann zwischen den einzelnen Koordinaten 2θ , λ , d und $d_{\perp}$ beliebig transformiert werden. Die Rechenvorschrift für eine möglicherweise nötige Intensitätskorrektur wurde hergeleitet, ist aber aufgrund der Normalisierung mittels zusätzlicher Vanadium-Messung nicht nötig, solange alle Datensätze unter Verwendung des gleichen Binning-Schemas erzeugt wurden.

Aufbauend auf diesem Koordinatensystem wurde für die originär ereignisbasierten Datensätze ein optimiertes Binning-Schema ausgearbeitet, bei dem die verwendeten Bin-Größen keinen negativen Einfluss auf das Reflexprofil haben und die große Anzahl an detektierten Neutronenereignissen auf eine für die sich anschließende computer-gestützte Auswertung optimierte Zahl an Datenpunkten reduziert wurde. Gleichzeitig wurde darauf geachtet, dass über das gesamte Diffraktogramm eine auf die Reflexbreite angepasste Verteilung der Punktdichte erreicht wird. Dies gewährleistet bei der Rietveld-Verfeinerung eine gleichmäßige Gewichtung der einzelnen Reflexe. Es zeigte sich, dass bei den verwendeten Datensätzen eine Punktdichte von fünf bis zehn Datenpunkten pro voller Halbwertsbreite bei insgesamt vierzig $d_{\perp}$ -Bins optimal für eine erfolgreiche Parametrisierung und Rietveld-Verfeinerung geeignet ist.

Anhand der so gewonnenen Datensätze wurde für die beiden Flugzeitdiffraktometer POWTEX und POWGEN eine Parametrisierung der zur Profilbeschreibung nötigen Parameter abgeleitet. Wegen der unterschiedlichen Profilform beider Instrumente wurde jeweils eine unterschiedliche Anzahl an Parametern in Abhängigkeit von 2θ , λ und/oder d parametrisiert. Hierbei kann zur Berechnung der Halbwertsbreite bei beiden Instrumenten die gleiche mathematische Beschreibung in Abhängigkeit vom

Streuwinkel und der Wellenlänge gewählt werden. Lediglich die für eine korrekte Wiedergabe des Verlaufes nötigen Korrekturterme unterscheiden sich sowohl zwischen den Instrumenten als auch zwischen den einzelnen Parametern. Aufgrund der sehr komplexen mathematischen Beschreibung der Profilform bei POWGEN sowohl im eindimensionalen als auch im zweidimensionalen Fall (pseudo-Voigt mit zusätzlicher Faltung durch zwei gegenläufige Exponentialfunktionen) ist die Parametrisierung vor allem der Anstiegs- und Abklingparameter der Exponentialfunktionen sehr aufwendig und nicht robust gegenüber weiteren Einflüssen. So gibt es eine hohe Korrelation zwischen diesen beiden Parametern und dem Mischungsparameter η der pseudo-Voigt-Funktion. Insgesamt konnte für beide Instrumente eine sehr gute Beschreibung der Winkel- und Wellenlängenabhängigkeit der Halbwertsbreite sowie bei POWTEX für den Versatz δ abgeleitet werden. Für den Mischungsparameter η sowie die Anstiegs- und Abklingparameter der Exponentialfunktion wurde eine Abhängigkeit vom Netzebenenabstand d gefunden, analog zur Beschreibung der Abhängigkeit im eindimensionalen Fall.

Ein Vergleich beider Instrumente macht deutlich, dass die besondere Auslegung des Detektors bei POWGEN in Form einer logarithmischen Spirale wie erwartet eine deutliche Verbesserung der Auflösung vor allem im Bereich kleiner Streuwinkel liefert. Im Bereich hoher Streuwinkel hat POWGEN aufgrund seines längeren Flugwegs im Vergleich zu POWTEX nur eine geringfügig bessere Auflösung. Erkauft wird dieser Vorteil durch eine wesentlich geringere Raumwinkelabdeckung und dadurch bedingt eine geringere Zählrate. Trotz der auf eine konstante Auflösung angepassten Bauweise ergeben sich auch für POWGEN deutliche Vorteile bei Auswertung winkel- und wellenlängendispersiver Datensätze. Insbesondere bei 2θ - und λ -abhängigen Intensitätskorrekturen (Absorption, Extinktion, etc.) ergeben sich gegenüber den eindimensionalen Datensätzen deutliche Vorteile, da dort der Zusammenhang zwischen 2θ und λ für jeden Datenpunkt wegen der Integration verloren gegangen ist. Für beide Instrumente ist durch die zweidimensionale Auswertung eine fundamentalere mathematische Beschreibung der Halbwertsbreiten, basierend auf geometrischen Eigenschaften des Instrumentes und der Probe, ermöglicht worden.

Alle Parameter sind wegen der Verwendung standardisierter Proben als instrumentelle Parameter zu verstehen und können in Form einer sogenannten „Instrumental Resolution File“-Datei abgespeichert werden. Diese kann dann für die Verfeinerung anderer Substanzen eingelesen werden.

Mit den ermittelten Parametrisierungen konnten Rietveld-Verfeinerungen an winkel- und wellenlängendispersiven Diffraktogrammen beider Instrumente durchgeführt werden. Hierzu wurden innerhalb der Programme MATLAB und MANTID eigene Funktionen und Skripte für eine rudimentäre Rietveld-Verfeinerung programmiert. Die verfeinerten Gitterparameter zeigen für die CuNCN-Probe eine leichte Streuung, da für den winkel- und wellenlängendispersiven Fall eine vorhandene Mikrospannung – wie sie für den eindimensionalen Fall gefunden wurde – unberücksichtigt blieb. Um die bei realen Proben vorkommenden Einflüsse – z.B. in Form einer Dehnungs- oder Streckspannung oder aufgrund der Korngröße – zu berücksichtigen, müssen derartige Effekte für eine winkel- und wellenlängendispersive Rietveld-Verfeinerung zukünftig neu untersucht und bewertet werden. Gleiches gilt für Absorptions- und Extinktionseffekte, die ebenfalls für eine zweidimensionale Auswertung angepasst werden müssen.

Der Trend bei der Instrumentauslegung geht weg von einer angepassten Detektorauslegung hin zu einer kompakten Bauweise mit möglichst hoher Raumwinkelabdeckung (siehe POWTEX und DREAM). Für diese Geräte ist eine mehrdimensionale Auswertung – wie sie im Rahmen dieser Arbeit aufgezeigt wurde – von essentieller Bedeutung, um das volle Potential auszuschöpfen. Daher ist es unabdinglich, die hier gezeigten Ansätze auch in Zukunft weiter zu verbessern, zu erweitern und auf neue Neutronendiffraktometer zu übertragen.

Um dem späteren Anwender die Auswertung solcher Datensätze zu ermöglichen ist es unerlässlich, bereits jetzt die hier aufgezeigten Ansätze in bestehende – und dem Anwender bekannte – Softwarepakete zu implementieren. Erste Schritte in diese Richtung wurden bereits getätigt, sodass die im Rahmen dieser Arbeit hergeleiteten Konzepte von der Projektgruppe „Scientific Computing“ des JCNS (Forschungszentrum Jülich) in Form von zusätzlichen Skripten für die Datenaufarbeitung in MANTID und bzgl. der Rietveld-Methodik durch Andreas Houben in einer alpha-Version in das Programm GSAS II integriert wurde.

8. Literaturverzeichnis

- Bacon, G. E. 1962.** *Neutron Diffraction*. Oxford : Oxford University Press, 1962.
- Beer, A. 1852.** Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten. *Annalen der Physik*. 1852, Bd. 86, S. 78–88.
- Borst, L. B., et al. 1946.** Neutron diffraction and nuclear resonance structure. *Phys. Rev.* 1946, Bd. 70, S. 557.
- Bragg, W. H. und Bragg, W. L. 1913.** The reflection of X-rays by crystals. *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1913, Bd. 88, S. 428–438.
- . **1913.** The structure of the diamond. *Proceedings R. Soc. Lond. A*. 1913, Bd. 89, S. 277–291.
- Brentano, J. 1924.** Focussing method of crystal powder analysis by X-rays. *Proc. Phys. Soc. London*. 1924, Bd. 37, S. 184–193.
- Bruker AXS. 2005.** *TOPAS V3: General profile and structure analysis software for powder diffraction data*. [Hrsg.] Bruker AXS. Karlsruhe, Germany : s.n., 2005.
- Caglioti, G., Paoletti, A. und Ricci, F. P. 1958.** Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nucl. Instr.* 1958, Bd. 3, S. 223–228.
- Capponi, J. J., et al. 1987.** Structure of the 100 K Superconductor Ba₂YCu₃O₇ between 5–300 K by Neutron Powder Diffraction. *Europhys. Lett.* 1987, Bd. 3, S. 1301–1307.
- Chadwick, J. 1932.** Possible Existence of a Neutron. *Nature*. 1932, Bd. 192, S. 312.
- Conrad, H., et al. 2008.** POWTEX—the high-intensity time-of-flight diffractometer at FRM II for structure analysis of polycrystalline materials. *J. Appl. Crystallogr.* 2008, Bd. 41, S. 836–845.
- Corliss, L. M., Hastings, J. M. und Brockman, F. G. 1953.** A Neutron Diffraction Study of Magnesium Ferrite. *Phys. Rev.* 1953, Bd. 90, S. 1013–1018.
- Courbion, G. und Ferey, G. 1988.** Na₂Ca₃Al₂F₁₄: A new example of a structure with “independent F[−]”—A new method of comparison between fluorides and oxides of different formula. *J. Solid State Chem.* 1988, Bd. 76, S. 426–431.
- Debye, P. 1913.** Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung. *Annalen der Physik*. 1913, Bd. 348, S. 49–92.

- Debye, P. und Scherrer, P. 1916.** Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse.* 1916, S. 1–15.
- Finger, L. W., Cox, D. E. und Jephcoat, A. P. 1994.** A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *J. Appl. Crystallogr.* 1994, Bd. 27, S. 892–900.
- Foldy, L. L. 1945.** The Multiple Scattering of Waves. I. General Theory of Isotropic Scattering by Randomly Distributed Scatterers. *Phys. Rev.* 1945, Bd. 67, S. 107–119.
- Friedrich, W., Knipping, P. und von Laue, M. 1913.** Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Annalen der Physik.* 1913, Bd. 48, S. 971–988.
- FullProf. 2001.** Manual. 2001, S. 20–22.
- Guinier, A. 1939.** La diffraction des rayons X aux très petits angles : applications a l'étude de phénomènes ultramicroscopiques. *Annales de physique.* 1939, Bd. 11, S. 161–237.
- Hastings, J. M. und Corliss, L. M. 1953.** Neutron Diffraction Studies of Zinc Ferrite and Nickel Ferrite. *Rev. Mod. Phys.* 1953, Bd. 25, S. 114–119.
- Hoepfner, V. und Dronskowski, R. 2011.** RbCN₃H₄: The First Structurally Characterized Salt of a New Class of Guanidinate Compounds. *Inorg. Chem.* 2011, Bd. 50, S. 3799–3803.
- Houben, A., et al. 2012.** New neutron-guide concepts and simulation results for the POWTEX instrument. *Nucl. Instrum. Meth. A.* 2012, Bd. 680, S. 124–133.
- Howard, J. A. K., et al. 1987.** Determination of the Neutron Absorption Cross Section for Hydrogen as a Function of Wavelength with a Pulsed Neutron Source. *J. Appl. Crystallogr.* 1987, Bd. 20, S. 120–122.
- Huq, A., Hodges, J. P., Gourdon, O. und Heroux, L. 2010.** Powgen: A third-generation high-resolution high-throughput powder diffraction instrument at the Spallation Neutron Source. *Z. Kristallogr. Proc.* 2010, S. 127–135.
- Jacobs, P., et al. 2015.** A Rietveld refinement method for angular-and wavelength-dispersive neutron time-of-flight powder diffraction data. *J. Appl. Crystallogr.* 2015, Bd. 48, S. 1627–1636.
- Jacobs, P., et al. 2013.** High-resolution neutron diffraction study of CuNCN: New evidence of structure anomalies at low temperature. *J. Chem. Phys.* 2013, Bd. 139, S. 224707.

- Kisi, E. H. und Howard, C. J. 2008.** *Applications of Neutron Powder Diffraction*. Oxford : Oxford University Press, 2008.
- Lambert, J. H. 1758.** Observationes variae in mathesin puram. *Acta Helveticae physico-mathematico-anatomico-botanico-medica*. 1758, Bd. 3, S. 128–168.
- . **1760.** *Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*. Augsburg : Sumptibus Vidae Eberhardi Klett, 1760.
- Landé, A. 1923.** Termstruktur und Zeemaneffekt der Multipletts. *Zeitschrift für Physik*. 1923, Bd. 15, S. 189–205.
- Larson, A. C. und Von Dreele, R. B. 1994.** General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748. 1994.
- Le Bail, A., Duroy, H. und Fourquet, J. L. 1988.** Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction. *Mat. Res. Bull.* 1988, Bd. 23, S. 447–452.
- Lieutenant, K., et al. 2014.** VITESS 2.10–Virtual instrumentation tool for the European Spallation Source. *J. Neutron Res.* 2014, Bd. 17, S. 45–51.
- Liu, X., et al. 2005.** A novel method for synthesizing crystalline copper carbodiimide, CuNCN. Structure determination by X-ray rietveld refinement. *Z. Naturforsch.* 2005, Bd. 60b, S. 593–596.
- Liu, X., et al. 2008.** Characterization of the Magnetic and Structural Properties of Copper Carbodiimide, CuNCN, by Neutron Diffraction and First-Principles Evaluations of Its Spin Exchange Interactions. *J. Phys. Chem. C*. 2008, Bd. 112, S. 11013–11017.
- MANTID. 2016.** www.mantidproject.org. [Online] 2016.
- MATLAB. 2016.** www.mathworks.com. [Online] 2016.
- MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction.* **Lutterotti, L., Matthies, S. und Wenk, H.-R. 1999.** 1999. UCr: Newsletter of the CPD 21. S. 14–15.
- McCusker, L. B., et al. 1999.** Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallogr.* 1999, Bd. 32, S. 36–50.
- Miller, W. H. 1839.** A treatise on crystallography. *For J & JJ Deighton*. 1839.
- Modzel, G., et al. 2014.** Absolute efficiency measurements with the 10 B based Jalousie detector. *Nucl. Instrum. Meth. A*. 2014, Bd. 743, S. 90–95.

- Pearson, K. 1916.** Mathematical Contributions to the Theory of Evolution. XIX. Second Supplement to a Memoir on Skew Variation. *Phil. Tans. Royal Soc. London*. 1916, Bd. 216, S. 429–457.
- Peterson, F. P., et al. 2015.** Event-based processing of neutron scattering data. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*. 2015, Bd. 803, S. 24–28.
- Petříček, V., Dušek, M. und Palatinus, L. 2014.** Crystallographic computing system JANA2006: general features. *Z. Kristallogr.* 2014, Bd. 229, S. 345–352.
- Popa, N. C. 1998.** The (hkl) dependence of diffraction-line broadening caused by strain and size for all Laue groups in Rietveld refinement. *J. Appl. Crystallogr.* 1998, Bd. 31, S. 176–180.
- Rietveld, H. M. 1969.** A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 1969, Bd. 2, S. 65–71.
- Rodriguez-Carvajal, J. 1993.** Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*. 1993, Bd. 192, S. 55–69.
- Röntgen, C. W. 1898.** Ueber eine neue Art von Strahlen. *Annalen der Physik*. 1898, Bd. 1, S. 1–11.
- Sawyer, R. B. und Wollan, E.O. 1946.** Physics Division Monthly Report for Month Ending April 30., *Report No. MonP-104, Clinton Laboratories, Oak Ridge, TN, USA*. 1946, S. 15–17.
- Sawyer, R. B., et al. 1946.** Application of a bent crystal neutron spectrometer to measurements of resonance absorption. *Phys. Rev.* 1946, Bd. 70, S. 791.
- Schwinger, J. 1948.** On Quantum-Electrodynamics and the Magnetic Moment of the Electron. *Phys. Rev.* 1948, Bd. 73, S. 416–417.
- Sears, V. F. 1992.** Neutron scattering lengths and cross sections. *Neutron News*. 1992, Bd. 3, S. 26–37.
- Shull, C. G., Strauser, W. A. und Wollan, E. O. 1951.** Neutron diffraction by paramagnetic and antiferromagnetic substances. *Phys. Rev.* 1951, Bd. 83, S. 333–345.
- Squires, G. L. 1978.** *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. London : Cambridge University Press, 1978.
- Thompson, P., Cox, D. E. und Hastings, J. B. 1987.** Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. *J. Appl. Crystallogr.* 1987, Bd. 20, S. 79–83.

- Toby, B. H. und Von Dreele, R. B. 2013.** GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *J. Appl. Crystallogr.* 2013, Bd. 46, S. 544–549.
- Van Laar, B. und Yelo, W. B. 1984.** The peak in neutron powder diffraction. *J. Appl. Crystallogr.* 1984, Bd. 17, S. 47–54.
- Voigt, W. 1912.** *Das Gesetz der Intensitätsverteilung innerhalb der Linien eines Gasspektrums.* s.l. : Verlagd. K. B. Akad. d. Wiss., 1912.
- Von Dreele, R. B., Jorgensen, J. D. und Windsor, C. G. 1982.** Rietveld refinement with spallation neutron powder diffraction data. *J. Appl. Crystallogr.* 1982, Bd. 15, S. 581–589.
- Waller, I. 1923.** Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen. *Z. Phys.* 1923, Bd. 17, S. 398–408.
- Wechsler, D., et al. 2000.** VITESS: Virtual instrumentation tool for pulsed and continuous sources. *Neutron News.* 2000, Bd. 11, S. 25–28.
- Wertheim, G. K., et al. 1974.** Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes. *Rev. Sci. Instrum.* 1974, Bd. 45, S. 1369–1371.
- Worlton, T. G., et al. 1976.** Multicomponent profile refinement of time-of-flight neutron diffraction data. 1976, Bd. 137, S. 331–337.
- Wright, E. M. 1959.** Solution of the equation $ze^z=a$. *Bull. Amer. Math. Soc.* 1959, Bd. 65, S. 89–93.
- Young, R. A. und Wiles, D. B. 1982.** Profile shape functions in Rietveld refinements. *J. Appl. Crystallogr.* 1982, Bd. 15, S. 430–438.
- Zinn, W. H. 1946.** The Bragg Reflection of Neutrons by a Single Crystal. *Phys. Rev.* 1946, Bd. 70, S. 102–103.

Anhang A – Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematischer Aufbau des Instrumentes POWTEX. Mit freundlicher Genehmigung von Andreas Houben. Bild erstellt durch Anja Schwaab, Forschungszentrum Jülich.....	6
Abbildung 2: Energieverteilung des Neutronenflusses einer typischen Reaktorneutronenquelle bei unterschiedlichen Temperaturen des Moderators (20 K = blau, gestrichelt; 300 K = grün, gepunktet; 2000 K = rot, durchgezogen). 10	
Abbildung 3: Formfaktoren (rot, gefüllt) und Streulängen (blau, offen; negative Werte sind gefüllt) für ausgewählte Elemente. Die Größe der Kreise ist nur innerhalb jeder Zeile mit den jeweiligen Werten korreliert. (Bild nachempfunden von: https://www.ncnr.nist.gov/AnnualReport/FY2003_html/RH2).....	13
Abbildung 4: Beispielhafte Darstellung von drei Netzebenenscharen mit unterschiedlicher Kombination Millerscher Indizes. Sicht entlang der c-Achse. ...	17
Abbildung 5: Schematische Darstellung des Beugungsvorgangs an zwei parallel zueinander verlaufenden Schichten von Atomen.	18
Abbildung 6: Streuvorgang an zwei zueinander versetzten Ebenen mit unterschiedlichen Atomsorten. Blaue gefüllte Kreise: Schwereres Atom. Rote ungefüllte Kreise: Leichteres Atom.....	20
Abbildung 7: Vergleich dreier Profilfunktionen mit gleicher Halbwertsbreite ($H = 0,5$). Links: Gauß-Funktion. Mitte: Lorentz-Funktion. Rechts: pseudo-Voigt-Funktion mit $\eta = 0,5$	25
Abbildung 8: Vergleich von zwei asymmetrischen Profilfunktionen (links, mittig) mit der normalen symmetrischen pseudo-Voigt-Funktion (rechts). Links: Split Pearson VII-Funktion. Mitte: Pseudo-Voigt-Funktion mit back-to-back exponentials.....	26
Abbildung 9: Anordnung der Detektoreinheiten am Instrument POWGEN. Neutronen kommen von rechts entlang der blauen Linie. Der linke Bereich entspricht der Vorwärtsstreuung, während der rechte Bereich der Rückwärtsstreuung entspricht.....	37
Abbildung 10: Eindimensionales (reduziertes) Diffraktogramm einer am Instrument POWGEN vermessenen Diamant-Probe mit der Intensität als Funktion der Flugzeitzeit TOF.....	40

Abbildung 11: Zweidimensionales Diffraktogramm einer am Instrument POWGEN vermessenen Diamant-Probe mit Intensität als Funktion des Streuwinkels 2θ und der Wellenlänge λ	41
Abbildung 12: Schematische Darstellung des Binning-Prozesses.....	49
Abbildung 13: Links: Zweidimensionale Darstellung des erwarteten Reflexverlaufs für einen Reflex mit $d = 1,1544 \text{ \AA}$ am Instrument POWTEX. Rechts: Ausgewählte Schnittkurven durch den zweidimensionalen Reflex zusammen mit dem Intensitätsverlauf der (integrierten) reduzierten eindimensionalen Form (schwarzer Linienverlauf).....	51
Abbildung 14: Oben: Intensitäts- und Profilverlauf von drei Reflexen bei unterschiedlichen d -Werten. Farbige Kurven kennzeichnen die jeweiligen Schnittverläufe zur Erstellung der im unteren Teil abgebildeten Kurven. Unten: Reflexbreite an unterschiedlichen Positionen entlang der ausgewählten Reflexe im Vergleich zur Reflexbreite des aufsummierten eindimensionalen Reflexes (schwarze Kurve).....	51
Abbildung 15: Eindimensionales und unkorrigiertes Diffraktogramm von Diamant mit Intensität als Funktion der Flugzeit (TOF), aufgenommen am Instrument POWGEN.....	54
Abbildung 16: Diffraktogramme der vermessenen Probe (Diamant, links), des für die Messungen genutzten Probenbehälters (mittig) und des Vanadiumstabes für die Normalisierung (rechts).....	55
Abbildung 17: Normalisiertes und korrigiertes Diffraktogramms von Diamant (POWGEN).....	56
Abbildung 18: Dreidimensionale Diffraktogramme einer vermessenen Diamantprobe (links), des für die Messungen genutzten Probenbehälters (mittig) und des Vanadiumstabes für die Normalisierung (rechts).	58
Abbildung 19: Dreidimensionale (links) und zweidimensionale (rechts) Darstellung des korrigierten und normalisierten Pulverdiffraktogramms einer am Instrument POWGEN gemessenen Diamant-Probe.....	58
Abbildung 20: Anzahl der Datenpunkte pro voller Halbwertsbreite bei quasi-logarithmischem Binning, dargestellt am Beispiel dreier Reflexe bei unterschiedlichen Flugzeiten.	62

Abbildung 21: Abweichungen des Reflexverlaufs bei Verwendung der Flugzeit TOF als zweite unabhängige Variable (blaue Kurve) bei den Instrumenten POWGEN (links) und POWTEX (rechts) vom angenommenen sinusoidalen Reflexverlauf eines hypothetischen, kugelförmigen Detektors (rote Kurve).	63
Abbildung 22: Vergleich der verschiedenen Schnittmöglichkeiten durch ein zweidimensionales Diffraktogramm. Der Verlauf der roten Kurve ist gegeben über Gleichung (5.9) auf Seite 67. Die Ausschnitte zeigen den Verlauf der Schnittkurven in verschiedenen Wertebereichen bezüglich der vorhandenen Datenpunkte.	64
Abbildung 23: Bin-Grenzen des d - $d_{\perp}$ -Koordinatensystems mit zugehöriger Transformation dieser Grenzen in das 2θ - λ -Koordinatensystem. Gekennzeichnete Flächen sollen die Notwendigkeit einer Intensitätskorrektur beim Umrechnen zwischen beiden Koordinatensystemen verdeutlichen.	67
Abbildung 24: Einfluss des gewählten Binning-Schemas auf Breite und Form von drei Reflexen bei unterschiedlichen d -Werten.	70
Abbildung 25: Vergleich zweier Binning-Schemata. Links: Gleichbleibendes logarithmisches Binning entlang d unabhängig von $d_{\perp}$. Rechts: Auflösungsangepasstes Binning mit nahezu konstanter Punktdichte bezogen auf die Reflexbreite.	72
Abbildung 26: Dreidimensionale (links) und quasi-dreidimensionale (rechts) Darstellung eines mit Hilfe des Programmpaketes VITESS simulierten Pulverdiffraktogramms. Für die Simulation des Streuprozesses wurden die Strukturdaten von Diamant verwendet.	76
Abbildung 27: Kombiniertes Diffraktogramm aus der Messung am Instrument POWGEN und den simulierten Daten für das Instrument POWTEX. Die Intensität beider Diffraktogramme wurde normiert.	77
Abbildung 28: Gegenüberstellung von komplettem Diffraktogramm (links) und um die zu Reflexen beitragenden Punkte bereinigtem Diffraktogramm (rechts) einer an POWGEN vermessenen Diamantprobe.	81
Abbildung 29: Untergrundkorrektur einer am Instrument POWGEN gemessenen Diamantprobe. Links: Untergrund mit eingezeichneter Hyperfläche des angepassten Polynoms. Rechts: Untergrund nach Subtraktion der jeweiligen Funktionswerte des Polynoms ($I_i - B_i$).	83

Abbildung 30: Gegenüberstellung von komplettem Diffraktogramm (links) und um die zu Reflexen beitragenden Punkte bereinigtem Diffraktogramm (rechts) einer an POWGEN vermessenen Rubidiumguanidinat-Probe. Kombinierte Darstellung zweier Messungen unter Verwendung unterschiedlicher Wellenlängenbänder. ..	84
Abbildung 31: Untergrundkorrektur einer am Instrument POWGEN gemessenen RbCN_3H_4 -Probe. Links: Untergrund mit eingezeichneter Hyperfläche des angepassten Polynoms. Rechts: Untergrund nach Subtraktion der jeweiligen Funktionswerte des Polynoms ($I_i - B_i$).	85
Abbildung 32: Entstehende Profilform für POWTEX (links) und für POWGEN (rechts). Die für die Berechnung der Profilform nötigen Parameter sind jeweils angegeben. Die rote Kurve repräsentiert die Einhüllende der beitragenden Einzelkurven (grün und blau).	88
Abbildung 33: Schematische Darstellung der Extraktion relevanter Profilparameter aus einzelnen $d_\perp$ -Schnitten. Jeder Reflex wurde mit einem eigenen Satz an Parametern (H_i, δ_i) angepasst.	89
Abbildung 34: Verlauf der Breite H und des Versatzes δ der beiden zur Profilform an POWTEX beitragenden Einzelkurven.	90
Abbildung 35: Links: FWHM-Werte der Gesamtreflexe einer simulierten Diamantprobe zusammen mit der Hyperfläche der analytischen Beschreibung. Rechts: Differenz zwischen gemessenen Werten und berechneten Werten.	93
Abbildung 36: Wie Abbildung 35 nur mit korrigierter analytischer Beschreibung.	94
Abbildung 37: Links: FWHM-Werte der Gesamtreflexe einer simulierten NAC-Probe zusammen mit der Hyperfläche der anhand der Diamantprobe abgeleiteten analytischen Beschreibung. Rechts: Differenz zwischen gemessenen Werten und berechneten Werten.	95
Abbildung 38: Verlauf der Breite H und des Versatzes δ der beiden zur Profilform an POWTEX beitragenden Einzelkurven zusammen mit der Hyperfläche der analytischen Beschreibung.	96
Abbildung 39: Aus einer an POWGEN vermessenen Diamantprobe extrahierte Parameter H, η, α und β in Abhängigkeit vom Streuwinkel und der Wellenlänge.	98
Abbildung 40: Links: FWHM-Werte der Gesamtreflexe einer an POWGEN gemessenen Diamantprobe zusammen mit der Hyperfläche der analytischen Beschreibung. Rechts: Differenz zwischen gemessenen und berechneten Werten.	100

Abbildung 41: Wie Abbildung 40 nur mit korrigierter analytischer Beschreibung.....	101
Abbildung 42: Links: Abhängigkeit des Mischungsparameters η vom Netzebenenabstand d . Die rote Kurve stellt eine Anpassung nach Gleichung (5.32) dar. Rechts: Differenz zwischen den η -Werten und den jeweiligen Funktionswerten der roten Kurve.	102
Abbildung 43: Verlauf des Anstiegsparameters α und des Abklingparameters β vom reziproken Netzebenenabstand Q . Die roten Kurven stellen die Verläufe der jeweiligen Anpassung dar.....	104
Abbildung 44: Aus einem vier Wellenlängenbänder umfassenden Datensatz einer NAC-Probe extrahierte Werte für die Parameter H , η , α und β . Die grüne Kurve repräsentiert die aus der Anpassung an die Diamant-Daten gewonnene Parametrisierung, während die rote Kurve eine erneute Anpassung an den kompletten Datensatz der NAC-Probe darstellt.	106
Abbildung 45: Abhängigkeit der Parameter α_0 , α_1 , β_0 und β_1 von $d_{\perp}$. Daten aus den einzelnen Wellenlängenbändern sind farblich markiert.....	107
Abbildung 46: Vergleich des Funktionsverlaufs der Reflexbreite in Abhängigkeit vom Streuwinkel und der Wellenlänge für POWTEX (links) und POWGEN (rechts). Weiße Linien stellen den Verlauf einzelner Reflexe ($\lambda = 2d \sin\theta$) dar.....	110
Abbildung 47: Obere Abbildungen: Minimale (grüne Kurve) und maximale (rote Kurve) Halbwertsbreite eines beliebigen Reflexes in Abhängigkeit von dem zugehörigen Netzebenenabstand d . Die Punkte kennzeichnen die aus einem reduzierten, eindimensionalen Datensatz von Diamant extrahierten Halbwertsbreiten ausgesuchter Reflexe, während die Sterne die nach erfolgter Rietveld-Verfeinerung berechneten Halbwertsbreiten bei jeweils bester Auflösung ($2\theta_{\max}$) darstellen.	112
Abbildung 48: Simuliertes Diffraktogramm (oben), berechnetes Diffraktogramm (Mitte) und Differenzbild (unten) basierend auf dem Strukturmodell einer NAC-Probe. Farbskala des Differenzbildes bezieht sich auf die prozentuale Abweichung vom Reflex mit der höchsten Intensität.	116
Abbildung 49: Simuliertes Diffraktogramm (oben), berechnetes Diffraktogramm (Mitte) und Differenzbild (unten) basierend auf dem Strukturmodell einer CuNCN-Probe. Farbskala des Differenzbildes bezieht sich auf die prozentuale Abweichung vom Reflex mit der höchsten Intensität.	118

Abbildung 50: Darstellung von gemessenen Intensitätswerten, berechneten Intensitätswerten (Hyperfläche) und Intensitätsdifferenz ($I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}}$) für einen Reflex bei $d = 2,185 \text{ \AA}$.	120
Abbildung 51: Gemessenes Diffraktogramm (oben), mit festgehaltenen Profilparametern berechnetes Diffraktogramm (Mitte) und Differenzbild (unten) einer an POWGEN vermessenen NAC-Probe. Farbskala des Differenzbildes bezieht sich auf die prozentuale Abweichung vom Reflex mit der höchsten Intensität.	121
Abbildung 52: Vergleich von gemessenen und mit festgehaltenen Profilparametern berechneten Intensitäten einer an POWGEN vermessenen CuNCN-Probe.	123
Abbildung 53: Gemessenes Diffraktogramm (oben), berechnetes Diffraktogramm (Mitte) und Differenzbild (unten) einer an POWGEN vermessenen CuNCN-Probe bei Verfeinerung der Parameter $\Delta\theta_{\text{korrr}}$, Δ_{add} und η' . Farbskala des Differenzbildes bezieht sich auf die prozentuale Abweichung vom Reflex mit der höchsten Intensität.	125
Abbildung 54: Vergleich der Halbwertsbreiten des eindimensionalen Falls (durchgehende Linien) mit der bestmöglichen und der schlechtesten Auflösung des zweidimensionalen Falles (gestrichelte Linien) für die unterschiedlichen Wellenlängenbänder von POWGEN.	127
Abbildung 55: Verlauf des Mischungsparameters η in Abhängigkeit vom Netzebenenabstand d für die unterschiedlichen Wellenlängenbänder von POWGEN (durchgezogene Linien) im Vergleich zum Verlauf der Parametrisierung im zweidimensionalen Fall (gestrichelte Linie) nach Gleichung (5.32) auf Seite 103 für einen η' -Wert von 0,47.	128

Anhang B – Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften des Neutrons	10
Tabelle 2: Vergleich der wichtigsten Parameter für die beiden Flugzeitdiffraktometer POWTEX und POWGEN.	38
Tabelle 3: Anzahl der Datenpunkte mit einer Intensität von null innerhalb des Diffraktogramms des Vanadiumstabes in Abhängigkeit des verwendeten Binning- Schemas und eventueller Mittelwertbildung für die Leer- und Vanadium-Messung.	57
Tabelle 4: Vergleich von Halbwertsbreite und Anzahl an Datenpunkten pro Halbwertsbreite von drei ausgewählten Reflexen in Abhängigkeit von der 2θ - und λ -Bingröße für die an POWGEN vermessene Diamantprobe. Zur Auswertung genutzte Datenpunkte liegen im Bereich $0,73 \text{ \AA} \leq d_{\perp} < 0,77 \text{ \AA}$	70
Tabelle 5: Vergleich von Halbwertsbreite und Anzahl an Datenpunkten pro Halbwertsbreite von drei ausgewählten Reflexen in Abhängigkeit von der $d_{\perp}$ - und d -Bingröße für die an POWGEN vermessene Diamantprobe. Zur Auswertung genutzte Datenpunkte liegen bei $d_{\perp} = 0,75 \text{ \AA}$	71
Tabelle 6: Vergleich von Halbwertsbreite und Anzahl an Datenpunkten pro Halbwertsbreite von drei ausgewählten Reflexen in Abhängigkeit von der $d_{\perp}$ - Bingröße und eines für jedes $d_{\perp}$ -Bin angepassten d -Binning für die an POWGEN vermessene Diamantprobe. Zur Auswertung genutzte Datenpunkte liegen bei $d_{\perp} =$ $0,75 \text{ \AA}$. Das Binning-Schema zur Erstellung der für die spätere Rietveld- Verfeinerung gewählten Datensätze ist rot gekennzeichnet.	74
Tabelle 7: Anzahl der Datenpunkte der nicht korrigierten Datensätze in Abhängigkeit vom verwendeten Binning-Schema	75
Tabelle 8: Vergleich von Halbwertsbreite und Anzahl an Datenpunkten pro Halbwertsbreite von drei ausgewählten Reflexen in Abhängigkeit von der 2θ - und λ -Bingröße für die mit POWTEX-Parametern simulierte Diamantprobe. Gewählte Datenpunkte liegen im Bereich $2,28 \text{ \AA} < d_{\perp} < 2,32 \text{ \AA}$	78
Tabelle 9: Vergleich von Halbwertsbreite und Anzahl an Datenpunkten pro Halbwertsbreite von drei ausgewählten Reflexen in Abhängigkeit von der $d_{\perp}$ - und d -Bingröße für die mit POWTEX-Parametern simulierte Diamantprobe. Zur Auswertung genutzte Datenpunkte liegen bei $d_{\perp} = 2,30 \text{ \AA}$	78

Tabelle 10: Vergleich von Halbwertsbreite und Anzahl an Datenpunkten pro Halbwertsbreite von drei ausgewählten Reflexen in Abhängigkeit von der $d_{\perp}$ -Bingröße und eines für jedes $d_{\perp}$ -Bin angepassten d -Binning für die mit POWTEX-Parametern simulierte Diamantprobe. Zur Auswertung genutzte Datenpunkte liegen bei $d_{\perp} = 2,30 \text{ \AA}$.	79
Tabelle 11: Parameter der Anpassung nach Gleichung (5.17) an den Untergrund einer an POWGEN gemessenen Diamantprobe.	83
Tabelle 12: Parameter der Anpassung nach Gleichung (5.17) an den Untergrund einer an POWGEN gemessenen Rubidiumguanidinat-Probe.	85
Tabelle 13: Abhängigkeit der Anstiegs- und Abklingparameter der Exponentialfunktion vom verwendeten Wellenlängenband für den eindimensionalen Fall bei POWGEN (entnommen aus den IRF-Dateien für den Messzyklus 2016A).	97
Tabelle 14: Gegenüberstellung der für die Parametrisierung von α und β benötigten Parameter für den winkel- und wellenlängendispersiven sowie für den eindimensionalen Fall.	104
Tabelle 15: Vergleich der Exponentialparameter bei unterschiedlicher Vorgehensweise bei der Anpassung	108
Tabelle 16: Vergleich der ermittelten Parameter für die Profilfunktion anhand von Datensätzen für Diamant und NAC.	109
Tabelle 17: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung simulierter winkel- und wellenlängendispersiver Daten einer NAC-Probe. Während der Verfeinerung festgehaltene Werte sind kursiv gesetzt.	117
Tabelle 18: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung simulierter winkel- und wellenlängendispersiver Daten einer CuNCN-Probe. Während der Verfeinerung festgehaltene Werte sind kursiv gesetzt.	119
Tabelle 19: Nach der Verfeinerung eines am Instrument POWGEN gewonnen Datensatzes einer NAC-Probe erhaltene Parameter. Nicht verfeinerte Parameter sind kursiv gesetzt.	122
Tabelle 20: Nach der Verfeinerung eines an POWGEN gewonnen Datensatzes einer CuNCN-Probe erhaltene Parameter. Nicht verfeinerte Parameter sind kursiv gesetzt.	124
Tabelle 21: Gegenüberstellung der Ergebnisse von Rietveld-Verfeinerungen ein- und zweidimensionaler Datensätze einer NAC-Probe.	129

Tabelle 22: Gegenüberstellung der Ergebnisse von Rietveld-Verfeinerungen ein- und zweidimensionaler Datensätze einer CuNCN-Probe. Während der Verfeinerung festgehaltene Parameter sind kursiv gesetzt.....	131
---	-----

Anhang C – Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
a, b, c	Gitterparameter
α, β	Anstiegs- und Abklingparameter der Exponentialfunktionen
B	Übergeordneter B -Faktor
b2b	back-to-back exponentials
ESS	European Spallation Source
FRM II	Forschungsreaktor München II
F_{hkl}	Strukturfaktor
h_p	Plancksches Wirkungsquantum
h, k, l	Millersche Indizes
H, FWHM	Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum)
I	Intensität
IRF	Instrumental Resolution File
k_B	Boltzmann-Konstante
L	Lorentzfaktor
L_1	Primärer Flugweg
L_2	Sekundärer Flugweg
L_{ges}	Gesamtflugweg
m_N	Masse des Neutrons
M	Multiplizität
Ω	Streuquerschnitt
$\Omega(x_i - x_{hkl})$	Profilfunktion
ORNL	Oak Ridge National Lab
pV	Pseudo-Voigt
R_B	Bragg-Residualwert
R_P	Profil-Residualwert
σ	Differentieller Streuquerschnitt
sr	Steradian
S	Spinquantenzahl
S_i	Skalierungsfaktor
SNS	Spallation Neutron Source
SP	Split Pearson
T	(isotroper) Auslenkungsparameter
TOF	Flugzeit (Time Of Flight)
$w\Omega$	Wright-Omega-Funktion
WSF	Wavelength Shifting Fiber

Anhang D – Für die Simulation der POWTEX-Daten und für die Verfeinerung von Datensätzen beider Instrumente verwendete Strukturdatei von Diamant

Gitterparameter: $a = 3,56 \text{ \AA}$

Gesamtzahl der Reflexe: 173 ($0,41 < d < 2,06$)

Atompositionen (in fraktionellen Koordinaten):

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z
C	$8a$	0	0	0

Auszug aus der Strukturdatei:

h	k	l	M	F^2	d
1	1	1	8	14,1364	2,059287
2	2	0	12	28,2729	1,261051
3	1	1	24	14,1364	1,075428
2	2	2	8	0	1,029644
4	0	0	6	28,2729	0,891698
3	3	1	24	14,1364	0,818278
4	2	2	24	28,2729	0,728068
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
7	3	1	48	14,1365	0,464357
8	0	0	6	28,2729	0,445849
7	3	3	24	14,1364	0,435753
6	4	4	24	0	0,432537
6	6	0	12	28,2729	0,42035
8	2	2	24	28,2729	0,42035
5	5	5	8	14,1364	0,411857

Anhang E – Für die Simulation der POWTEX-Daten und für die Verfeinerung von Datensätzen beider Instrumente verwendete Strukturdatei von Natrium-Aluminium-Calcium-Fluorid

Gitterparameter: $a = 10,25144 \text{ \AA}$

Gesamtzahl der Reflexe: 1025 ($0,47 < d < 7,25$)

Atompositionen (in fraktionellen Koordinaten):

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z
Ca	12b	0,4667	0	0,25
Al	8a	0,2482	0,2482	0,2482
Na	8a	0,0847	0,0847	0,0847
F1	24c	0,1387	0,3062	0,1206
F2	24c	0,3640	0,3627	0,1873
F3	8a	0,4614	0,4614	0,4614

Auszug aus der Strukturdatei:

h	k	l	M	F^2	d
1	1	0	12	0,9357	7,248861
2	0	0	6	18,5882	5,125719
2	1	1	24	8,7002	4,185132
2	2	0	12	43,5869	3,624430
1	3	0	12	1,7166	3,241789
3	1	0	12	7,6580	3,241789
2	2	2	8	25,1967	2,959335
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
15	16	1	24	7,3911	0,466940
16	15	1	24	24,0094	0,466940
17	12	7	24	135,0595	0,466940
19	11	0	12	228,7851	0,466940
20	9	1	24	13,3786	0,466940
21	5	4	24	0,5709	0,466940
22	0	0	6	199,3024	0,465974

Anhang F – Für die Simulation der POWTEX-Daten und für die Verfeinerung von Datensätzen beider Instrumente verwendete Strukturdatei von Kupfercarbodiimid

Gitterparameter: $a = 2,98909 \text{ \AA}$ $b = 6,14199 \text{ \AA}$ $c = 9,40088 \text{ \AA}$

Gesamtzahl der Reflexe: 517 ($0,47 < d < 4,70$)

Atompositionen (in fraktionellen Koordinaten):

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z
Cu	$4a$	0	0	0
C	$4c$	0	0,3861	0,25
N	$8f$	0	0,3806	0,3811

Auszug aus der Strukturdatei:

h	k	l	M	F^2	d
0	0	2	2	0,8656	4,700440
0	2	0	2	15,0801	3,070997
0	2	1	4	56,9423	2,919186
1	1	0	4	18,3834	2,687699
1	1	1	8	26,3505	2,584161
0	2	2	4	7,1498	2,570924
0	0	4	2	2,6171	2,350220
:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:
6	2	6	8	3,7569	0,469186
4	10	3	8	2,0464	0,469145
2	12	5	8	0,0063	0,468922
6	4	3	8	0,0062	0,468537
0	10	13	4	0,1091	0,468134
3	5	16	8	34,7562	0,467948
1	13	0	4	26,2098	0,466668

Anhang G – In MATLAB programmierte Routine zur Intensitätsberechnung am Beispiel der POWTEX-Profilfunktion

```

function out = get_Cubic_Profile_Value_b2b_POWGEN(x,y,a,Width,ETA,B,h1,h2,a0,a1,b0,b1)

global Struc;

Beitrag=zeros(size(x,1),size(x,2));

d_Vals=y./2./sind(x./2);
[d_Vals sorter]=sort(d_Vals);
x=x(sorter);
y=y(sorter);

for i=1:size(Struc,1)

    dhkl=sqrt(a.^2./(Struc(i,1).^2+Struc(i,2).^2+Struc(i,3).^2));
    yhkl=sqrt(4.*dhkl.^2-wrightOmegaq(4.*dhkl.^2-log(1./4./dhkl.^2)-(y.^2-2.*log(cosd(x./2)))));
    xhkl=2.*asind(yhkl./2./dhkl);
    L2hkl=4.64.*exp(-0.24.*xhkl.*pi./180);
    d_range=max(dhkl.*sqrt((sqrt((0.5.*atan2(0.00339,L2hkl)).^2+(0.5.*atan2(0.00187,L2hkl)).^2+
        (1.919862e-3.*0.5).^2).*0.969.*cotd(xhkl./2)).^2+(6.23e-4).^2+(0.002./(L2hkl+60)).^2+0.00148.^2));

    [lb ub]=myFindDrGar(d_Vals,dhkl-d_range*Width,dhkl+d_range*Width);

    y0=sqrt(4.*dhkl.^2-wrightOmegaq(4.*dhkl.^2-log(1./4./dhkl.^2)-(y(lb:ub).^2-2.*log(cosd(x(lb:ub)./2)))));
    x0=2.*asind(y0./2./dhkl);

    HG=dhkl.*sqrt((sqrt((0.5.*atan(0.00339./(4.64.*exp(-0.24.*x0.*pi./180))))).^2+(0.5.*atan(0.00187./(4.64.*
        exp(-0.24.*x0.*pi./180))))).^2+(1.919862e-3.*0.5).^2).*u1.*cotd(x0./2)).^2+(6.23e-4).^2+
        (0.002./((4.64.*exp(-0.24.*x0.*pi./180))+60)).^2+u2.^2);

    d=d_Vals(lb:ub);

    Beitrag(lb:ub)=Beitrag(lb:ub)+exp(-B./4./dhkl.^2).* Struc(i,5).* Struc(i,4).*mean(d0).^4.*
        (ETA.*2./pi./HG./(1+4./HG.^2.*(d-sqrt((Struc(i,1).^2+Struc(i,2).^2+Struc(i,3).^2)./a.^2).^-1)).^2)+
        (1-ETA).*2./HG.*sqrt(log(2)./pi).*exp(-4.*log(2)./HG.^2.*
        (d-sqrt(((Struc(i,1).^2+Struc(i,2).^2+Struc(i,3).^2)./a.^2).^-1)).^2));

end

out(sorter,1)=Beitrag;

end

```

Anhang H – In MATLAB programmierte Routine zur Initialisierung einer Rietveld-Verfeinerung

```

function [ G O ] = PowgenPatternFitting_pV(Data, StrucData, type, CellParas, ScaleFac, Width, varargin)

global Struc

ProblemNames={'Width'};
ProblemParams={Width};
Irf_Names={'Scale' 'BG' 'B' 'ETA' 'h1' 'h2'};
Irf_Vals= [str2num(ScaleFac) 0 0.2 0.36 0.887 0.00080];

CoeffStrings={};
StartVals=[];
UpperVals=[];
LowerVals=[];

dLowLim=min(Data(:,5));
dUpLim=max(Data(:,5));

Struc=StrucData(StrucData(:,6)>=dLowLim & StrucData(:,6)<dUpLim,:);

switch type
case {'cubic', 'Cubic', 'CUBIC'}

    ProfileString=['get_Cubic_Profile_Value_POWGEN_pV(x,y,a,Width,ETA,h1,h2,B)'];

case {'hexagonal', 'Hexagonal', 'HEXAGONAL'}

case {'trigonal', 'Trigonal', 'TRIGONAL'}

case {'tetragonal', 'Tetragonal', 'TETRAGONAL'}

case {'orthorhombic', 'Orthorhombic', 'ORTHORHOMBIC'}

    ProfileString=['get_Orthorhombic_Profile_Value_POWGEN_pV(x,y,a,b,c,Width,ETA,h1,h2)'];

case {'monoclinic', 'Monoclinic', 'MONOCLINIC'}

case {'triclinic', 'Triclinic', 'TRICLINIC'}

end

```

```

for i=1:length(Irf_Names)
    idx = find(ismember(varargin, Irf_Names(i)));
    if ~isempty(idx)
        CoeffStrings(end+1)=varargin{idx};
        StartVals(end+1)=Irf_Vals(i);
        UpperVals(end+1)=Irf_Vals(i)+10*abs(Irf_Vals(i));
        LowerVals(end+1)=Irf_Vals(i)-10*abs(Irf_Vals(i));
        if strcmp(varargin(idx), 'ETA')
            LowerVals(end)=0;
            UpperVals(end)=1;
        elseif strcmp(varargin(idx), 'B')
            LowerVals(end)=0;
        elseif strcmp(varargin(idx), 'BG')
            LowerVals(end)=-0.5;
            UpperVals(end)=0.5;
        elseif strcmp(varargin(idx), 'Scale')
            LowerVals(end)=0;
            UpperVals(end)=10e6;
        elseif strcmp(varargin(idx), 'S400') | strcmp(varargin(idx), 'S040') | strcmp(varargin(idx), 'S004') | strcmp(varargin(idx), 'S220') | strcmp(varargin(idx), 'S202') | strcmp(varargin(idx), 'S022')
            LowerVals(end)=-10;
            UpperVals(end)=10;
        end
    end
else
    ProblemNames(end+1)=Irf_Names{i};
    ProblemParams(end+1)=Irf_Vals(i);
end

```

```

if length(CellParas)==1 & ~isempty(ismember(varargin, 'GPa'))
    CoeffStrings(end+1)='a';
    StartVals(end+1)=CellParas(1);
    UpperVals(end+1)=CellParas(1)*1.001;
    LowerVals(end+1)=CellParas(1)*0.999;

elseif length(CellParas)==1

    ProblemNames(end+1)='a';
    ProblemParams(end+1)=CellParas(1);

end

if length(CellParas)==3 & ~isempty(ismember(varargin, 'GPa'))
    CoeffStrings(end+1)='a';
    StartVals(end+1)=CellParas(1);
    UpperVals(end+1)=CellParas(1)*1.001;
    LowerVals(end+1)=CellParas(1)*0.999;

    CoeffStrings(end+1)='b';
    StartVals(end+1)=CellParas(2);
    UpperVals(end+1)=CellParas(2)*1.001;
    LowerVals(end+1)=CellParas(2)*0.999;

    CoeffStrings(end+1)='c';
    StartVals(end+1)=CellParas(3);
    UpperVals(end+1)=CellParas(3)*1.001;
    LowerVals(end+1)=CellParas(3)*0.999;

elseif length(CellParas)==3

    ProblemNames(end+1)='a';
    ProblemParams(end+1)=CellParas(1);

    ProblemNames(end+1)='b';
    ProblemParams(end+1)=CellParas(2);

    ProblemNames(end+1)='c';
    ProblemParams(end+1)=CellParas(3);

end

```

```
fitopts=fitopts('method','NonlinearLeastSquares','DiffMaxChange',1e-2,'DiffMinChange',1e-12,'Upper',...
    UpperVals,'MaxFunEvals',100000,'MaxIter',1000,'Lower','LowerVals,...
    'Start',StartVals,'TolX',1e-8,'TolFun',1e-8);

g = fitype (['(Scale.*',ProfileString,')+BG'],...
    'dependent','z','coefficients',CoeffStrings,'problem',ProblemNames,...
    'independent',{'x' 'y'},'options',fitopts);

[C G O] = fit([Data(:,1),Data(:,4)],Data(:,3), g,'problem',ProblemParams);

datestr(clock)

end
```