

# Debye-Scherrer-Aufnahmen<sup>\*)</sup>

## 1. Grundsätzliche Bemerkungen

Der größte Teil der Materie, der sich im festen Aggregatzustand befindet, ist kristallin aufgebaut; das heißt, seine Atome sind infolge zwischenatomarer Kräfte räumlich periodisch angeordnet und zwar über makroskopische Distanzen hinweg. Der innere Ordnungszustand der Kristalle, der zwar wegen der Kleinheit der Atome nicht unmittelbar zu erkennen ist<sup>\*\*)</sup>, äußert sich jedoch in der **Anisotropie** bestimmter physikalischer Eigenschaften und zwar solcher, die durch Vektor- und Tensorfelder beschrieben werden. (Beispiele: Elastizität und Permeabilität) Viele Festkörper, vor allem die Metalle, liegen im polykristallinen Zustand vor, sie bestehen also aus einer Vielzahl von Kristalliten, deren Orientierungen statistisch verteilt sind. Die makroskopischen Eigenschaften dieser Körper ergeben sich durch eine Mittelung über alle Kristallrichtungen. Sie verhalten sich daher isotrop. Die eigentlichen Kristalleigenschaften sind daher nur an Einkristallen oder an einzelnen Kristalliten eines Vielkristalles zu beobachten.

Die periodische Struktur der Kristalle kann man nur dann erkennen, wenn man eine „Sonde“ benutzt, deren räumliche Auflösung in der Größenordnung der Atomabstände liegt. Es hat sich gezeigt, dass Röntgenstrahlen, langsame Neutronen und Elektronen diese Voraussetzung erfüllen. Als Beispiel für ein Kristallstrukturuntersuchungsverfahren soll hier die Debye-Scherrer-Methode beschrieben werden, die auf der Beugung von Röntgenstrahlen am Raumgitter der Kristalle beruht.

## 2. Beschreibung von Kristallstrukturen

Da ein Kristall aus einer räumlich periodischen Anordnung von Atomen oder Atomgruppen besteht, kann man seine Geometrie am besten mit Hilfe eines Punktgitters beschreiben. Jedem Gitterpunkt wird dann entweder ein Einzelatom oder eine Atomgruppe, die man in diesem Zusammenhang als **Basis** bezeichnet, zugeordnet. Alle Basisgruppen sind einander in Zusammensetzung, Anordnung und Orientierung gleich. Eine Kristallstruktur ist demnach festgelegt, wenn das Gitter und die Gestalt des Basis bekannt sind. Ein Beispiel ist in Abb.1 wiedergegeben. Es existiert nun eine Vielzahl derartiger Punktgitter. Um jedes einzelne zu kennzeichnen, führt man 3 Vektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$

---

<sup>\*)</sup> benannt nach dem amerikanischen Physiker niederl. Herkunft Peter Debye (1884 – 1966) und dem schweizer Physiker Paul Scherrer (1890 – 1969)

<sup>\*\*) Die ebenen Oberflächen eines Einkristalles sind zwar ein Kennzeichen seines Ordnungszustandes. Sie treten aber nicht bei jedem Kristall auf. Festkörper mit beliebigen Oberflächen können also auch Kristalle sein.</sup>

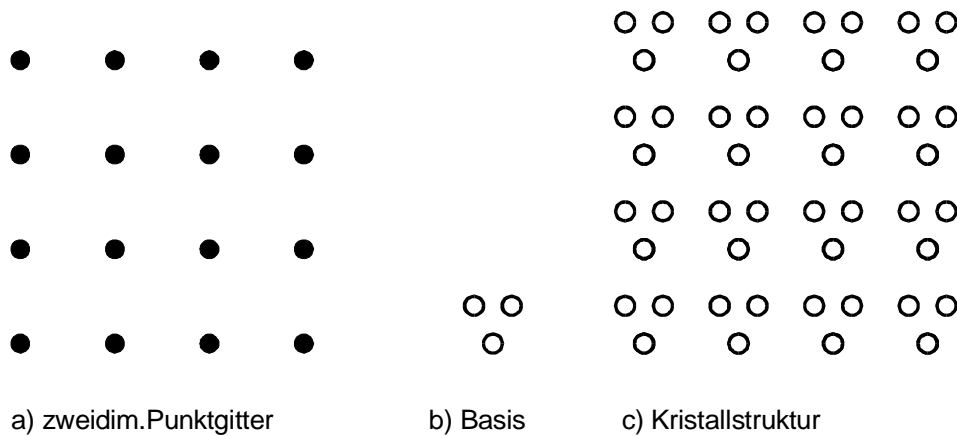


Abb.1: Zusammenhang zwischen Punktgitter, Basis und Kristallstruktur (dargestellt an einem Beispiel im Zweidimensionalen)

und  $\vec{c}$ , die sogenannten **fundamentalen Translationen**, ein, mit deren Hilfe das gesamte Gitter aufgespannt werden kann (siehe Abb.2).

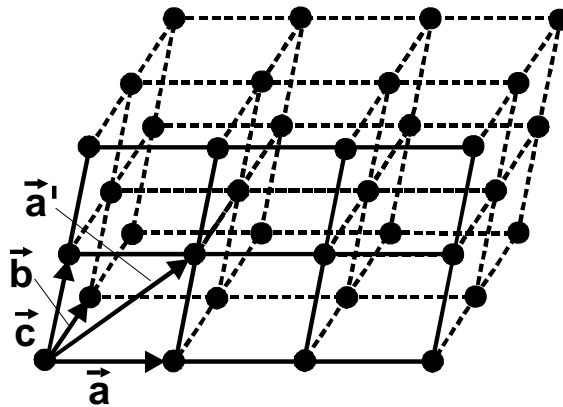


Abb.2: Erzeugung eines Punktgitters mit Hilfe der fundamentalen Translationen  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$

Es entsteht dadurch, dass man jeweils um ganzzahlige Vielfache der Vektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  fortschreitet. Jeder Punkt, der durch einen Vektor

$$\vec{t} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad (n_1, n_2, n_3 \text{ ganzzahlig})$$

dargestellt werden kann, ist also ein Gitterpunkt. Verschiebt man das Gitter um einen Vektor  $\vec{t}$ , so wird es in sich überführt (Translationssymmetrie des Gitters).

Von Interesse ist die kleinste Einheit, die eine Kristallstruktur vollkommen festlegt (**Elementarzelle**). Man kann dazu das von den Vektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  aufgespannte Parallelepiped<sup>\*)</sup> benutzen. Befinden sich dort nur in den 8 Eckpunkten Atome, dann spricht man von einer **primitiven** Elementarzelle. Sie enthält nur ein Atom, denn jeder Eckpunkt muss auf die 8 Elementarzellen, die dort zusammenstoßen, verteilt werden. Nicht jede Kristallstruktur lässt sich jedoch durch Vervielfachung einer primitiven Elementarzelle aufbauen. Das geht genau dann nicht mehr, wenn die Atome nicht nur

<sup>\*)</sup> Wie aus Abb.2 hervorgeht, sind verschiedenen Parallelepipede zur Darstellung einunddesselben Gitters möglich. Man braucht z.B. nur den Vektor  $\vec{a}$  gegen  $\vec{a}'$  auszutauschen. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit wählt man nach Möglichkeit solche Parallelepipede, in denen die Vektoren Winkel von  $90^\circ$  oder  $120^\circ$  einschließen.

in den Ecken des Parallelepipeds sitzen (Beispiel: Abb.1), das heißt, wenn die Basis aus mehr als einem Atom besteht.

Die Zahl der möglichen Punktgitter muss unbegrenzt sein, da es keine Einschränkungen für die Beträge der Vektoren und für die von ihnen eingeschlossenen Winkel gibt. Unterscheidet man die Gitter jedoch hinsichtlich ihrer Symmetrieeigenschaften, untersucht man also, ob sie durch Spiegelungen, Inversionen oder Rotationen in sich überführt werden können, dann kann man nur noch zwischen endlich vielen Gittertypen unterscheiden. Im Dreidimensionalen existieren genau 14 derartige Gittertypen, die sogenannten **Bravais-Gitter**, die man gemäß der Gestalt der Elementarzelle in 7 Gittersysteme unterteilt. Sie sind in der untenstehenden Tabelle aufgeführt.

System	Bezeichnung	Eigenschaften der Elementarzelle
triklin	1. triklin-primitiv	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
monoklin	2. monoklin-primitiv 3. monoklin-basiszentriert	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
(ortho-) rhombisch	4. rhombisch-primitiv 5. rhombisch-basiszentriert 6. rhombisch-raumzentriert 7. rhombisch-flächenzentriert	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	8. tetragonal-primitiv 9. tetragonal-raumzentriert	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
rhomboedrisch (trigonal)	10. rhomboedrisch-primitiv	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
hexagonal	11. hexagonal-primitiv	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
kubisch	12. kubisch-primitiv 13. kubisch-flächenzentriert 14. kubisch-raumzentriert	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tabelle 1: Die 14 Bravais-Gitter im Dreidimensionalen

### 3. Kubische Kristallstrukturen

Im folgenden soll das kubische System näher betrachtet werden, da es erstens in der Natur sehr häufig vorkommt und zweitens Gegenstand der später beschriebenen Röntgenstrukturuntersuchung ist. Während die Elementarzelle der kubisch-primitiven Struktur genau ein Atom (und zwar in der Würfecke enthält), besitzt die **kubisch-raumzentrierte** Struktur zwei Atome pro Elementarzelle. Das zweite befindet sich in der Würfelmitte (siehe Abb.3).

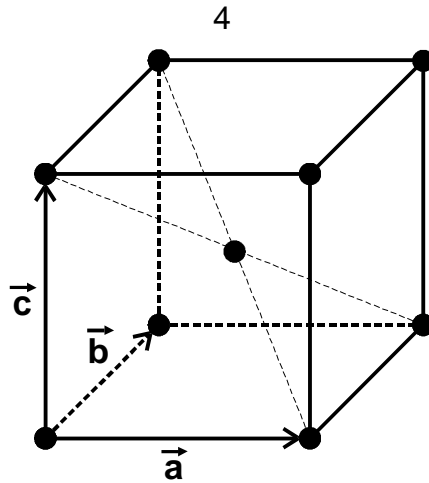


Abb.3: Die Elementarzelle des kubischraumzentrierten Gitters

Die Orte von Punkten innerhalb der Elementarzelle werden allgemein in atomaren Koordinaten  $(x, y, z)$  angegeben. Dabei ist jede Koordinate gleich einem Bruchteil der Achsenlänge  $|\vec{a}| = |\vec{b}| = |\vec{c}|$  in Richtung der Achsen. Der Koordinatenursprung liegt in einer Ecke der Elementarzelle. Die Atome der kubisch-raumzentrierten Elementarzelle haben somit die Koordinaten:

$$(0, 0, 0) \quad \text{und} \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) .$$

Jedes Atom ist von 8 nächsten Nachbarn im Abstand  $\frac{1}{2}\sqrt{3}a$  umgeben.

Die **kubisch-flächenzentrierte Struktur** (Abb.4) enthält neben dem Eckatom noch Atome auf den Flächenmitten der 6 Würfeloberflächen. Da jede Würfeloberfläche im Kristall zu zwei Elementarflächen gehört, enthält die kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle insgesamt 4 Atome mit den Koordinaten:

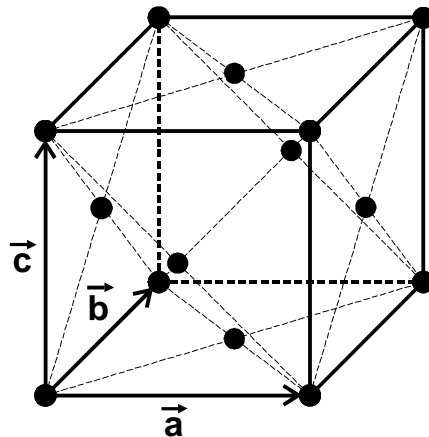


Abb.4: Die Elementarzelle des kubischflächenzentrierten Gitters

$$(0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) \quad \text{und} \quad \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) .$$

Jedes Atom ist von 12 nächsten Nachbarn umgeben, die einen Abstand von  $\frac{1}{2}\sqrt{2}a$  besitzen.

Als nächstes sollen einige wichtige zusammengesetzte kubisch-flächenzentrierte Strukturen beschrieben werden: Die Elementarzelle der **Diamant-Struktur** besteht aus

zwei kubisch-flächenzentrierten Gittern, die um ein Viertel der Raumdiagonalen gegeneinander versetzt sind. Die Elementarzelle enthält somit 8 Atome an den Orten:

$$(0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right) \quad .$$

Jedes Atom ist von 4 nächsten Nachbarn umgeben, welche auf den Eckpunkten eines regelmäßigen Tetraeders sitzen. Diese Geometrie spiegelt genau die räumliche Struktur der  $sp^3$ -Hybrid-Orbitale der Kohlenstoffbindung wieder. Man findet die Diamant-Struktur daher bei den vierwertigen Elementen C, Si und Ge.

Eine weitere wichtige Struktur ist die **Zinkblende-Struktur**. Sie geht aus der Diamant-Struktur hervor, wenn die beiden kubisch-flächenzentrierten Untergitter durch zwei verschiedene Atomarten besetzt werden. Ein typisches Beispiel ist das Zinksulfid. Hier sind die Zn-Atome auf das eine und die S-Atome auf das andere Gitter verteilt.

Eine nicht minder wichtige Struktur ist die **Steinsalz-Struktur**. Auch hier hat man zwei gegeneinander versetzte kubisch-flächenzentrierte Gitter, die wie bei der Zinkblende-Struktur mit unterschiedlichen Atomarten besetzt sind. Die Verschiebung beträgt jedoch eine halbe Raumdiagonale, sodass die Koordinaten der Atome in der Elementarzelle die Werte

$$\begin{aligned} A : & \quad (0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \\ B : & \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(1, 1, \frac{1}{2}\right), \left(1, \frac{1}{2}, 1\right), \left(\frac{1}{2}, 1, 1\right) \end{aligned}$$

haben. Ein typischer Vertreter dieser Struktur ist NaCl.

Auch die **Cäsiumchlorid-Struktur** kommt in der Natur häufig vor. Sie besteht aus zwei unterschiedlich besetzten kubisch-primitiven Gittern, die um eine halbe Raumdiagonale gegeneinander versetzt sind. Die Atome der Elementarzelle haben daher die Koordinaten:

$$A : (0, 0, 0) \quad \text{und} \quad B : \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad .$$

Die **Fluorit-Struktur**, die bei einigen Verbindungen des Typs  $AB_2$  auftritt, besteht schließlich aus drei kubisch-flächenzentrierten Gittern, die gegeneinander um  $\frac{1}{4}$  bzw.  $\frac{3}{4}$  der Würfeldiagonalen verschoben sind. Die Elementarzelle besitzt somit 12 Atome, die an den Orten

$$\begin{aligned} A : & \quad (0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \\ B : & \quad \left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right) \\ & \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right) \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

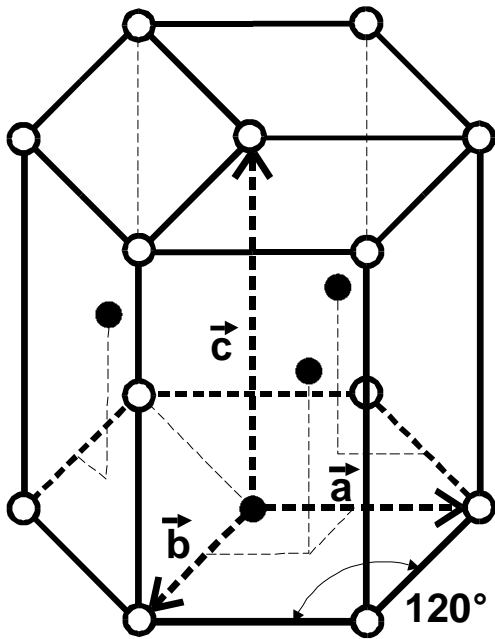


Abb.5: Die hexagonal dichteste Kugelpackung

sitzen.

Die **hexagonale Struktur**, die zwar nicht zu den kubischen Strukturen gehört, in der Natur aber sehr häufig ist, soll hier ebenfalls kurz beschrieben werden. Die Elementarzelle stellt ein rechtwinkliges Prisma dar, dessen Grundfläche eine Raute mit einem Winkel von  $120^\circ$  bildet (Abb.5). Von Bedeutung ist die sogenannte hexagonal dichteste Kugelpackung, bei der sich neben dem Eckatom noch ein weiteres an der Stelle  $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$  befindet.

Die dichteste Kugelpackung wird genau dann erreicht, wenn das Achsenverhältnis  $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1,633$  beträgt ( $|\vec{a}| = |\vec{b}|$ ). (Bei geringen Abweichungen von diesem Wert spricht man auch noch von einer hexagonal dichtesten Kugelpackung.)

#### 4. Kennzeichnung von Netzebenen durch

##### Millersche Indices

Unter einer **Netzebene** im Kristall versteht man eine Ebene, in der Schwerpunkte von Atomen liegen. Die Gesamtheit aller Netzebenen, die zu einer vorgegebenen parallel liegen, (und die daher äquidistant sind) bezeichnet man als **Netzebenenschar**. Ihre Lage relativ zu einem kristallachsenparallelen Koordinatensystem bezeichnet man durch die sogenannten **Millerschen Indices**. Diese stellen ein Zahlentripel (meist mit  $(hkl)$  bezeichnet) dar, welches man erhält, wenn man die dem Koordinatenursprung am nächsten gelegene Netzebene zum Schnitt mit den Koordinatenachsen bringt und die Reziprokwerte der Achsenabschnitte nimmt. Letztere müssen dabei in Bruchteilen der

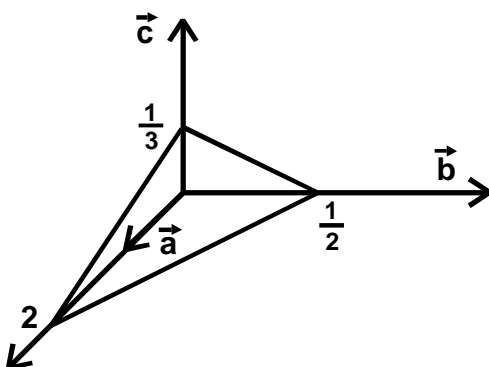


Abb.6: Lage der Netzebene mit den Millerschen Indices (146) relativ zu den Achsen der Elementarzelle

Elementarzellenabmessungen ausgedrückt werden. In Abb. 6 ist ein Beispiel angegeben. Die eingezeichnete Netzebene schneidet auf den Achsen die Abschnitte  $2a$ ,  $\frac{1}{2}b$  und  $\frac{1}{3}c$  ab. Die Kehrwerte der relativen Achsenabschnitte lauten also  $\frac{1}{2}$ , 2 und 3. Da es unbequem ist, mit gebrochenen Zahlen zu rechnen, multipliziert man das obige Zahlentripel mit einer geeigneten natürlichen Zahl, sodass man nur ganze Zahlen bekommt. Im vorliegenden Beispiel wäre also mit 2 zu multiplizieren. Damit

bekommt man schließlich den Ausdruck (146) als Millersche Indices für die in Abb.6 eingezeichnete Netzebene.

Negative Achsenabschnitte werden durch ein Minuszeichen oberhalb der Ziffer angegeben (Beispiel:  $(h\bar{k}l)$ ). Schneidet eine Netzebene eine Achse überhaupt nicht, hat also der zugehörige Achsenabschnitt den Wert  $\infty$ , dann ist der Millersche Index 0. (Würfeloberflächen haben somit die Indices:  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$ ,  $(\bar{1}00)$ ,  $(0\bar{1}0)$  und  $(00\bar{1})$ ).

## 5. Berechnung des Netzebenenabstandes

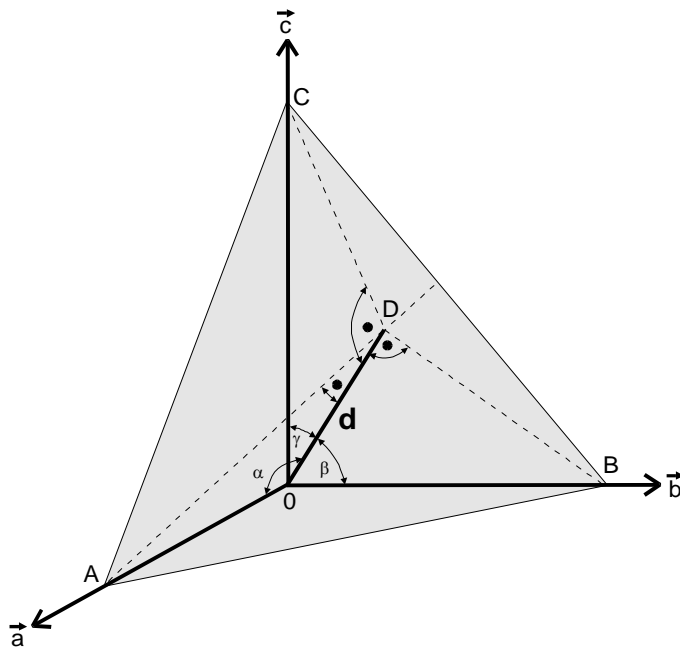


Abb.7: Skizze zur Berechnung des

Netzebenenabstandes  $d$  aus den Millerschen Indices und den Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$

Aus den Millerschen Indices einer Netzenschar lässt sich bei Beschränkung auf orthogonale Kristallsysteme sehr einfach der Abstand  $d$  benachbarter Netzebenen berechnen. Man betrachte dazu Abb.7. Hier ist eine Netzebene mit den Millerschen Indices  $(hkl)$  eingezeichnet. Sie schneidet auf den Achsen des Koordinatensystems die Abschnitte  $\overline{OA} = \frac{1}{h}a$ ,  $\overline{OB} = \frac{1}{k}b$  und  $\overline{OC} = \frac{1}{l}c$  ab.

Der gesuchte Netzebenenabstand  $d$  steht definitionsgemäß senkrecht auf der eingezeichneten Netzebene mit den Punkten A, B, C und D sowie auf der benachbarten Netzebene, die den Ursprung 0 enthält. Daher sind

die Dreiecke ODA, ODB und ODC rechtwinklig, und es gelten die Beziehungen

$$(1) \quad \cos \alpha = \frac{dh}{a}, \quad \cos \beta = \frac{dk}{b}, \quad \cos \gamma = \frac{dl}{c}.$$

Da für die Richtungscosinus in einem orthogonalen Koordinatensystem die Gleichung

$$(2) \quad \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$

gilt, folgt aus (1) und (2)

$$d^2 \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) = 1$$

oder

$$(3) \quad d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}.$$

Für das kubische System vereinfacht sich (3) zu

$$(4) \quad d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad .$$

## 6. Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen

Röntgenstrahlen treten als elektromagnetische Wellen mit den Elektronen und Atomkernen eines Kristalles in Wechselwirkung. Diese kann als klassischer Streuprozess<sup>\*)</sup> aufgefasst werden; das heißt, die geladenen Teilchen werden im elektrischen Wechselfeld zu erzwungenen Schwingungen angeregt. Infolge ihrer Beschleunigung emittieren sie ebenfalls elektromagnetische Strahlung. Entscheidend für die Röntgenbeugung an Kristallen ist nun, dass die Streuzentren durch die Kristallstruktur bedingt räumlich streng periodisch angeordnet sind. Damit sind die gestreuten Wellen interferenzfähig. Man erwartet daher in bestimmten Raumrichtungen Auslöschung oder Verstärkung der Streuamplituden. Diese ausgezeichneten Richtungen können mit Hilfe eines Goniometers gemessen werden. Da nun ein Zusammenhang zwischen diesen Streurichtungen und der Lage der Streuzentren im Kristall besteht, kann auf diese Weise eine Strukturbestimmung des Kristalls vorgenommen werden. Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von der Größenordnung Å ist hierfür besonders geeignet, da die Streuwinkel dann bequem messbare Werte besitzen.

Ein Teilchen mit der Masse  $m$  und der Ladung  $q$ , das dem Einfluss eines unpolarisierten elektrischen Wechselfeldes unterworfen ist, kann man als einen Hertzschen-Dipol auffassen. Es emittiert daher eine Strahlung, deren Intensität  $I_e$  durch

$$(5) \quad I_e(r, \theta) = I_0 \left( \frac{\mu_0 q^2}{4 \pi m} \right)^2 \frac{1}{r^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

( $I_0$  = Intensität des einfallenden Strahles,  $\mu_0$  = Induktionskonstante,  $r$  = Abstand zwischen Aufpunkt und Teilchen,  $2\theta$  = Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Strahl)

gegeben ist. Man erkennt an (5), dass die Streuung an den Atomkernen wegen ihrer vergleichsweise großen Masse vernachlässigt werden kann. Bei der Röntgenbeugung spielt also nur die Streuung an den Elektronen eine Rolle.

Nun besteht ein Kristall nicht aus isolierten Elektronen sondern aus Atomen mit einer Elektronenhülle. Wäre die Wellenlänge der Röntgenstrahlung groß gegen die Ausdehnung der Elektronenhülle, dann könnte man das atomare Streuvermögen als direkt proportional zum Quadrat der Ordnungszahl  $z$  ansetzen (punktförmiges Streuzentrum mit der Ladung  $ze_0$ ). Gleichung (5) müsste dann abgeändert werden in

$$(6) \quad I(r, \theta, z) = I_0 \left( \frac{\mu_0 (ze_0)^2}{4 \pi z m_0} \right)^2 \frac{1}{r^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} = z^2 I_e(r, \theta) \quad .$$

( $e_0$  = Elementarladung,  $m_0$  = Ruhemasse des Elektrons)

---

<sup>\*)</sup> Die ebenfalls auftretende Compton-Streuung spielt für Interferenzeffekte keine Rolle. Sie soll daher hier nicht diskutiert werden.



Mit dieser Annahme kann man aber die Wirklichkeit nicht beschreiben; denn die Elektronenhüllen besitzen eine Ausdehnung, die mit den Wellenlängen der benutzten Röntgenstrahlung vergleichbar ist. Rein anschaulich gesehen, kann man sagen, dass diejenigen Elektronen, die zuerst vom einfallenden Röntgenstrahl getroffen werden, nicht mit denjenigen in Phase schwingen, die erst später von ihm erreicht werden. Die so entstehenden Phasendifferenzen bewirken, dass die von einem Atom mit der Ordnungszahl  $z$  gestreute Intensität geringer ist als die durch (6) angegebene. Man bezeichnet nun den Quotienten aus der von einem Atom gestreuten Intensität  $I_a$  und der Streuintensität des Einzelelektrons  $I_e$  als Quadrat des sogenannten **Atomformfaktors**

$$f^2 = \frac{I_a}{I_e} .$$

$f$  ist eine Funktion der Ordnungszahl  $z$ , der Röntgenwellenlänge  $\lambda$  und der Streurichtung  $\theta$ . Für kleine Streuwinkel und große Wellenlängen nähert sich  $f$  dem Werte  $z$ , das heißt, (6) wird annähernd gültig. Die genaue Berechnung von  $f$  für  $\theta \neq 0$  ist sehr aufwendig, da in die Rechnung die Elektronendichteverteilung  $\rho(\vec{r})$  der Hülle eingeht, denn das bisher benutzte Modell von punktförmigen Elektronen, ist eine viel zu grobe Näherung. Bei der Berechnung von  $f$  ist phasenrichtig über alle Streuwellen, die von den einzelnen Ladungselementen  $\rho(\vec{r})d^3r$  der Hülle ausgehen, zu integrieren: Zur Berechnung des Phasenunterschiedes zweier Wellen, die am Ursprung  $O$  und am Orte  $P$  der Elektronenhülle (Ortsvektor  $\vec{r}$ ) gestreut werden, betrachte man Abb.8. Hierin bedeuten  $\vec{k}_0$  den Wellenzahlvektor der einfallenden und  $\vec{k}$  den Wellenzahlvektor der gestreuten Welle. Da hier nur die elastische Streuung betrachtet wird, gilt

$$(6a) \quad |\vec{k}_0| = |\vec{k}| = \frac{1}{\lambda} .$$

Für den Gangunterschied  $\Delta s$  beider Wellen ergibt sich aus Abb.8

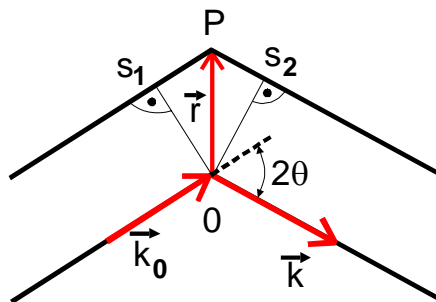


Abb.8: Skizze zur Berechnung des Phasenunterschiedes zweier Wellen, die an den Punkten O und P gestreut werden

$$\Delta s = s_1 + s_2 = \vec{r} \cdot \left( \frac{\vec{k}}{k} - \frac{\vec{k}_0}{k_0} \right) .$$

Daraus erhält man den Phasenunterschied

$$(7) \quad \Delta \varphi = 2\pi \frac{\Delta s}{\lambda} = 2\pi \vec{r} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) .$$

Zur Berechnung von  $f$  ist somit das Integral

$$(8) \quad f = \int_{\text{Hülle}} e^{-i\Delta\varphi} \rho(\vec{r}) d^3r = \int_{\text{Hülle}} e^{-2\pi i \vec{r} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)} \rho(\vec{r}) d^3r$$

auszuwerten, wobei die Normierungsbedingung

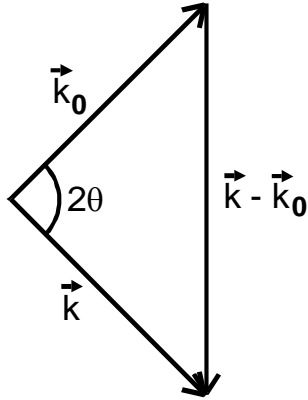


Abb.9: Zusammenhang zwischen den Wellenzahlvektoren der einfallenden und gestreuten Welle sowie dem Streuwinkel

$$\int_{\text{Hülle}} \rho(\vec{r}) d^3r = ze_0$$

gelten soll. Gemäß (8) kann man  $f$  als Fourier-Transformierte der Ladungsverteilung  $\rho(\vec{r})$  auffassen.

Da nach Abb.9

$$(8a) \quad |\vec{k} - \vec{k}_0| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

ist, wird  $f$  für die verschiedenen Atome und Ionen meist als Funktion von  $\sin \theta / \lambda$  angegeben. Die Streuintensität einer an einem Atom in Richtung  $\theta$  gestreuten Welle beträgt nach den vorstehenden Überlegungen

$$I_a = f^2 \left( z, \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) I_e(r, \theta)$$

mit  $I_e$  aus (5) und  $m = m_0$  sowie  $q = e_0$ .

Der nächste Schritt von der Streuung am isolierten Elektron zur Streuung am Kristallgitter ist die Untersuchung der Streuung von Röntgenwellen an den Atomen einer Elementarzelle. Auch hier müssen Interferenzeffekte auftreten, da die Streuzentren eine feste räumliche Lage zueinander besitzen. Der Phasenunterschied zwischen zwei Wellen, die an zwei verschiedenen Atomen der Elementarzelle gestreut werden, lässt sich analog zu (7) berechnen. Der Schwerpunkt des einen Atoms möge dabei im Ursprung der Elementarzelle liegen, während der Schwerpunkt des anderen durch den Ortsvektor  $\vec{r}_j$  festgelegt sei. Dann ergibt sich für die Phasendifferenz

$$\Delta \varphi_j = 2\pi \vec{r}_j \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) \quad .$$

Zur Berechnung der Streuamplitude  $A$  der gesamten von einer Elementarzelle gestreuten Welle muss nun über alle  $n$  Atome an den Orten  $\vec{r}_j$  ( $j = 1, \dots, n$ ) innerhalb der Zelle phasenrichtig summiert werden. Zu berücksichtigen ist dabei, dass die einzelnen Atome die Atomfaktoren  $f_j$  besitzen. Es ergibt sich somit

$$A = \sum_j f_j e^{-2\pi i \vec{r}_j \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)} I_e \quad .$$

Die Ortsvektoren  $\vec{r}_j$  kann man hierin durch die Basisvektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  der Elementarzelle darstellen. Es gilt

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c} \quad \text{mit} \quad |x_j|, |y_j|, |z_j| \leq 1 \quad .$$

Man bezeichnet nun den Ausdruck

$$(9) \quad S := \sum_j f_j e^{-2\pi i(x_j \bar{a} + y_j \bar{b} + z_j \bar{c}) \cdot (\bar{k} - \bar{k}_0)} \mathbf{I}_e$$

als **Strukturamplitude** der Elementarzelle.  $SS^*$  (auch **Strukturfaktor** genannt) gibt dann den Quotienten aus der von einer Elementarzelle und der von einem isolierten Elektron gestreuten Intensität an.

In Gleichung (9) können die Richtungen der einfallenden und der gestreuten Welle zunächst noch beliebig gewählt werden. Sobald man aber zur Streuung an Elementarzellen, die in einem Kristallgitter angeordnet sind, übergeht, ergeben sich erhebliche Einschränkungen für diejenigen Ausbreitungsrichtungen, in die eine von null verschiedene Intensität gestreut wird. Darauf soll im folgenden näher eingegangen werden. Zunächst einmal ist zu sagen, dass aufgrund des Huygensschen Prinzipes die Wellennormalen der ein- und ausfallenden Welle symmetrisch zur Netzebenennormalen liegen müssen (Reflexionsgesetz). Die Auslöschung der Streustrahlung in bestimmten Richtungen ist auf einen Interferenzeffekt zurückzuführen, der dadurch entsteht, dass der einfallende Röntgenstrahl wegen der vergleichsweise geringen Streuamplitude am Einzelelektron oder Einzelatom (siehe (5) und (8)) größenordnungsmäßig an mehreren tausend untereinander liegenden Netzebenen eines Kristalles gestreut wird. Für die folgende Betrachtung werden die in einem Gitter angeordneten Elementarzellen zunächst einmal als punktförmig angenommen (siehe Abb.10).

Weiterhin sollen ebene Wellen (z.B. mit den Normalen 1, 2 und 3) einfallen. Dann sind Strahlen, die an Elementarzellen **einundderselben** Netzebene gestreut werden (wie z.B. 2 und 3), zwar immer in Phase. Dagegen treten konstruktive Interferenzen zwischen Strahlen, die an **benachbarten** Netzebenen gestreut werden (wie 1 und 2), nur dann auf, wenn ihr Gangunterschied  $\Delta s$  ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt. Für die Strahlen 1 und 2 in Abb.10 bedeutet diese Forderung

$$n\lambda \stackrel{!}{=} \Delta s = s_1 + s_2 = t(\cos \alpha_1 + \cos \alpha_2), \quad n = 1, 2, \dots$$

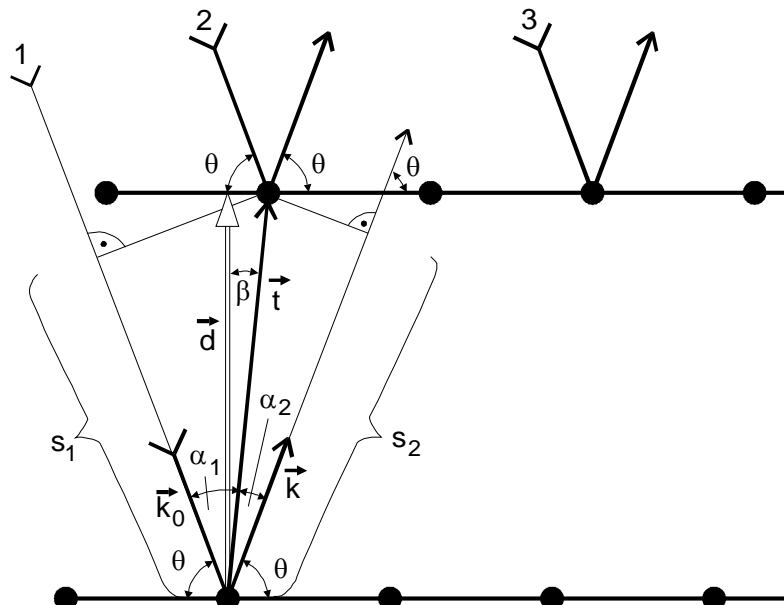


Abb.10: Skizze zur Ableitung der Braggschen Bedingung

Da sich die Winkel  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  durch

$$\alpha_1 + \alpha_2 = \pi - 2\theta$$

und

$$\frac{\pi}{2} - \theta = \alpha_2 + \beta$$

ausdrücken lassen, folgt für

$$t(\cos \alpha_1 + \cos \alpha_2) = t \left\{ \cos \left( \frac{\pi}{2} - \theta + \beta \right) + \cos \left( \frac{\pi}{2} - \theta - \beta \right) \right\} = 2t \cos \beta \sin \theta .$$

Somit ist (siehe Abb.10)

$$(10) \quad n\lambda = 2d \sin \theta \quad n = 1, 2, \dots$$

Nur unter den durch (10) gegebenen Einfallswinkel und Ausfallswinkel ist demnach ein gestreuter Röntgenstrahl zu beobachten. Gleichung (10) stellt mit  $d$  als Netzebenenabstand die berühmte **Braggsche Bedingung**<sup>\*)</sup> dar. Sie ist für die Strukturanalyse mit Röntgenstrahlung (und Neutronenstrahlung) von ausschlaggebender Bedeutung.

Die Braggsche Bedingung kann auch mit Hilfe der Wellenzahlvektoren ausgedrückt werden. Dazu fasst man die Größe  $\vec{d}$  (Abb.10) als Vektor auf, der senkrecht auf der Netzebene steht und dessen Betrag gleich dem Netzebenenabstand ist. Damit ist  $\vec{d}$  parallel zu  $\vec{k} - \vec{k}_0$  (siehe Abb.10), und es folgt aus (6a), (8a) und (10)

$$n = \vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) .$$

Man bezeichnet nun Vektoren, deren Beträge durch  $n/|\vec{d}|$  gegeben sind und die senkrecht auf der durch  $\vec{d}$  festgelegten Netzebenenchar stehen, als **reziproke Gittervektoren**  $\vec{g}$ . Man kann daher die Braggsche Bedingung (10) auch in der Form

$$(11) \quad \vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g}$$

ausdrücken.

Wie lassen sich nun die reziproken Gittervektoren darstellen? Für sie existiert ebenfalls eine Basis aus drei Vektoren  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$  und  $\vec{C}$ , die aus dem Basissystem  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  des Kristallgitters durch die folgenden Transformationsgleichungen hervorgehen:

$$(12) \quad \vec{A} = \frac{1}{V} \vec{b} \times \vec{c} ; \quad \vec{B} = \frac{1}{V} \vec{c} \times \vec{a} ; \quad \vec{C} = \frac{1}{V} \vec{a} \times \vec{b} ,$$

worin  $V := \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$  das Volumen des von den Vektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  aufgespannten Parallelepipeds bedeutet<sup>\*\*)</sup>. Der der Netzebenenchar (hkl) zugeordnete reziproke Gittervektor hat nun die Gestalt:

$$(13) \quad \vec{g}(hkl) = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} .$$

<sup>\*)</sup> benannt nach dem britischen Physiker William Henry Bragg (1862 – 1942)

<sup>\*\*)</sup> Die Vektoren  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$  und  $\vec{C}$  spannen ebenfalls ein Gitter auf, das man als **reziprokes Gitter** bezeichnet.

Mit Hilfe der reziproken Gittervektoren kann nun die Strukturamplitude  $S$  (siehe (9)) für die verschiedenen Elementarzellen und Bragg-Reflexe errechnet werden. Es ergibt sich nach (9), (11), (12) und (13)

$$S(hkl) = \sum_j f_j e^{-2\pi i(x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}) \cdot (h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C})} = \sum_j f_j e^{-2\pi i(x_j h + y_j k + z_j l)} .$$

Als Beispiel soll die Strukturamplitude für eine Reflexion an einer (221)-Ebene im kubisch-raumzentrierten Gitter berechnet werden: Die Elementarzelle enthält zwei Atome (Atomformfaktor  $f$ ) mit den Koordinaten  $x_1 = y_1 = z_1 = 0$  und  $x_2 = y_2 = z_2 = 1/2$ . Somit ist

$$S_{\text{krz}}(221) = f \left( e^{-2\pi i \cdot 0} + e^{-2\pi i \left( 2 \cdot \frac{1}{2} + 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 \cdot \frac{1}{2} \right)} \right) = f \left( 1 + e^{-5\pi i} \right) = 0 .$$

Dieses Ergebnis besagt, dass in einem kubisch-raumzentrierten Gitter aus einheitlichen Atomen keine Reflexion von einer (221)-Ebene erfolgen kann, obwohl sich ein Bragg-scher Winkel errechnen lässt. Dasselbe gilt auch noch für andere Netzebenen. Für andere Gittertypen und Elementarzellen fallen wiederum andere Reflexe aus. Diese Tatsache stellt eine wichtige Hilfe bei der Strukturaufklärung mittels Röntgenstrahlung dar.

## 7. Beschreibung einer Methode zur Kristallstrukturbestimmung

Aufgabe der Kristallstrukturbestimmung ist es, die Größe und Gestalt der Elementarzelle des Probenmaterials sowie die Anordnung der Atome innerhalb der Elementarzelle festzulegen. Zu diesem Zwecke bestrahlt man die Probe mit monochromatischem Röntgenlicht und misst die Beugungswinkel  $\theta$  der auftretenden Bragg-Reflexe aus. Bei der Auswertung der Ergebnisse muss man zu jedem gemessenen Beugungswinkel die zugehörige Netzebene finden. Dieses Problem lässt sich oft nur durch systematisches Probieren lösen. Von großer Bedeutung ist es dabei, alle diejenigen Netzebenen zu erkennen, die keinen gebeugten Strahl erzeugen; denn - wie eine Berechnung der Strukturamplituden ergibt - verschwinden für jede Kristallstruktur (zumindest in höher

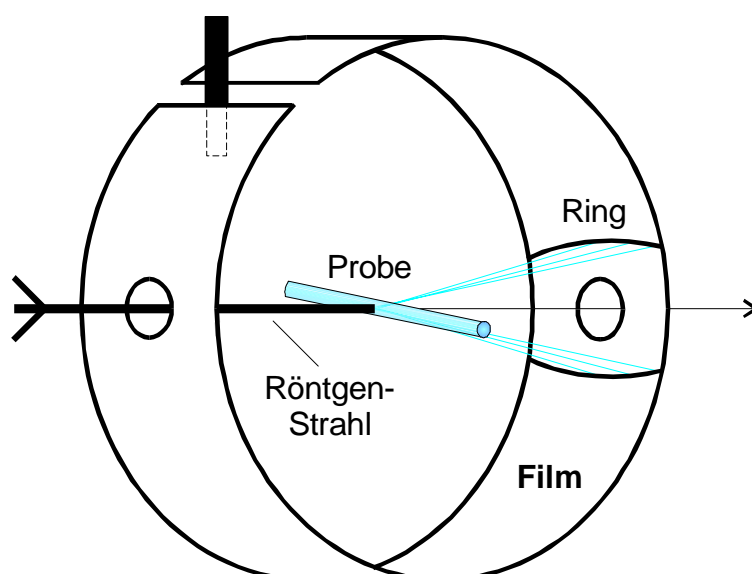


Abb.11: Prinzipieller Versuchsaufbau zur Herstellung einer Debye-Scherrer-Aufnahme

symmetrischen Systemen) einige typische Reflexe. An diesen lässt sich in vielen Fällen die zugrundeliegende Kristallstruktur erkennen.

Ein Röntgenstrahl, der auf einen Einkristall trifft, wird im allgemeinen keinen Bragg-Reflex erzeugen; es sei denn, es würde eine Netzebenenschar zufällig unter dem Braggschen Winkel getroffen (relative Abweichungen von der Größenordnung  $10^{-3}$  führen bereits zum Ausfall des Reflexes). Um den-

noch Bragg-Reflexe zu erhalten, benutzt man bei dem hier beschriebenen **Debye-Scherrer-Verfahren** keinen Einkristall sondern eine fein pulverisierte, kristalline Probe von zylindrischer Gestalt. Die Orientierungen der Mikrokristalle sind darin statistisch über den ganzen Raumwinkel verteilt, sodass sich mit großer Wahrscheinlichkeit bei jeder beliebigen Einstrahlungsrichtung einige Kristallite in Reflexionsstellung befinden.

Der Nachweis der gebeugten Röntgenstrahlung kann beim Debye-Scherrer-Verfahren entweder mit einem Zählrohr-Goniometer oder mit einem Filmstreifen geschehen. Hier soll die Filmmethode beschrieben werden. Die prinzipielle Anordnung ist in Abb.11 wiedergegeben und zwar in der Variante nach Straumanis. Aus der von der Röntgenröhre kommenden Strahlung wird mit Hilfe eines Kollimatorrohres ein scharf gebündelter Strahl ausgeblendet, der auf die zylindrische Probe fällt. Die von den Netzebenen-scharen  $\{(\pm h \pm k \pm l)\}$  unter dem Winkel  $\theta$  abgebeugte Strahlung liegt wegen der statistischen Verteilung der Kristallorientierungen auf einem Kegelmantel mit dem Öffnungswinkel  $2\theta$ . Die verschiedenen Kegelmäntel schneiden den Filmstreifen auf gekrümmten Linien, die durch Kreise angenähert werden können. Der Radius dieser Kreise ist proportional zum Beugungswinkel  $\theta$ . Durch Ausmessung der Radien kann man daher die Beugungswinkel bestimmen. Zur Eichung benutzt man die Durchstoßpunkte des einfallenden und des ausfallenden Röntgenstrahls. Sie markieren die Winkeldistanz  $180^\circ$ . Bei grobkörnigem Probenmaterial sind die „Debye-Ringe“ ungleichmäßig geschwärzt oder gar in einzelne Punkte aufgelöst, da der Röntgenstrahl nicht genügend viele Kristallite erfasst. In solchen Fällen dreht man die Probe während der Aufnahme mit Hilfe eines Motors um ihre Längsachse.

Bei der Auswertung der gemessenen Ringradien treten systematische Fehler auf. Man beobachtet eine scheinbare Abhängigkeit der Gitterkonstanten  $a$  vom Beugungswinkel  $\theta$ . Das hat im wesentlichen zwei Ursachen: 1. Die Probe absorbiert die auf sie fallende Röntgenstrahlung nahezu vollständig. Es findet daher nur an einem schmalen Streifen

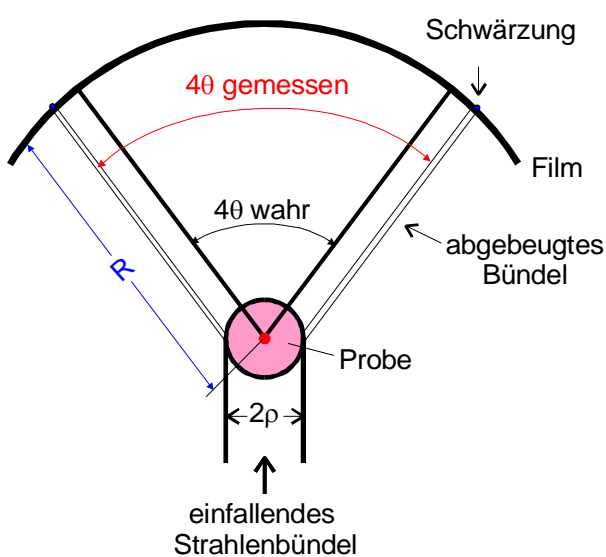


Abb.12: Auftreten eines systematischen Fehlers bei der Bestimmung von  $\theta$  infolge Absorption durch die Probe

des Probenzylindermantels eine Beugung statt, so wie es in Abb.12 angedeutet ist. Das führt dazu, dass man  $4\theta$  grundsätzlich zu groß misst. Bei kleinem  $\theta$  ist dieser systematische Fehler besonders gravierend.

Nach Bradley und Jay<sup>\*)</sup> muss man an der zu bestimmenden Gitterkonstanten  $a$  die Korrektur  $\Delta a_A$  anbringen, welche durch die folgende Beziehung gegeben ist

$$(14) \quad \frac{\Delta a_A}{a} = \frac{\rho}{2R} \left( 1 - \frac{R}{F} \right) \frac{\cos^2 \theta}{\theta},$$

um den durch die Probenabsorption entstehenden Fehler angenähert zu korri-

<sup>\*)</sup> Bradley, A.J. und Jay, A.H., *Proc. Phys. Soc. (London)* **44** (1932), S. 563 - 579

gieren. Hierin bedeuten:

$\rho$  = Probenradius,

$R$  = Kameraradius = 57,3 mm,

$F$  = Abstand Fokus-Probe = 130 mm.

2. Ein weiterer systematischer Fehler entsteht dadurch, dass die Probenachse nicht mit der Achse des Filmzylinders zusammenfällt. Hier können je nach Lage der beiden Achsen entweder positive oder negative Korrekturen notwendig werden, wie man an Abb.13 erkennen kann. Ein Abstand  $v = \overline{MP}$  der beiden Achsen in Richtung des Röntgenstrahls<sup>\*)</sup> erzeugt eine

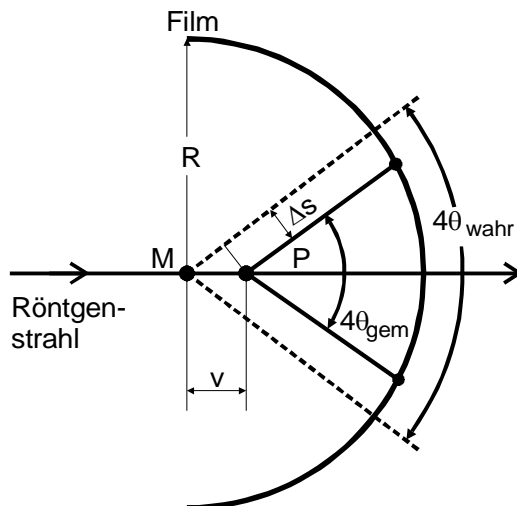


Abb.13: Auftreten eines systematischen Fehlers bei der  $\theta$ -Bestimmung infolge Verschiebung der Probenachse gegen die Achse des Filmzylinders, (M = Durchstoßpunkt der Filmzylinderachse durch die Zeichenebene, P = Durchstoßpunkt der Probenachse)

Verschiebung der abgebeugten Strahlen gegen die wahre Richtung auf jeder Seite um

$$\Delta S = -v \sin 2\theta \quad ,$$

woraus sich ein Winkelfehler von

$$4\Delta\theta = -\frac{2\Delta S}{R}$$

oder

$$(15) \quad \Delta\theta = \frac{v}{2R} \sin 2\theta = \frac{v}{R} \cos \theta \sin \theta$$

ergibt. Die Korrektur  $\Delta a_v$ , die man daher an der Gitterkonstanten anzubringen hat, bekommt man, wenn man zunächst die Bragg-Bedingung (10) differenziert und in diese Gleichung für  $\Delta\theta$  die Beziehung (15) einsetzt: Aus (10) folgt

$$n\lambda = 2(d + \Delta d)(\sin(\theta + \Delta\theta))$$

oder

$$(16) \quad \frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = -\Delta\theta \frac{\cos \theta}{\sin \theta}$$

Damit ist nach (15)

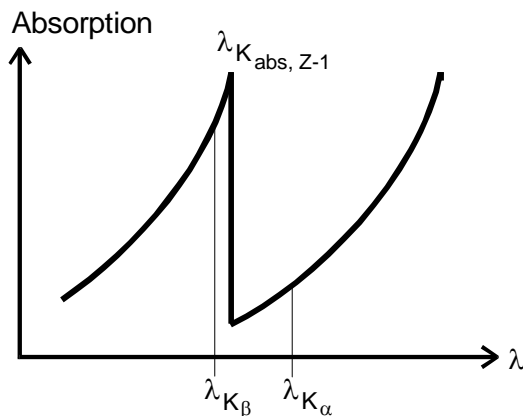
$$(17) \quad \frac{\Delta a_v}{a} = \frac{v}{R} \cos^2 \theta \quad .$$

Es zeigt sich, dass bei der vorliegenden Apparatur die Korrektur  $\Delta a_A$  nach (14) (bis auf kleine Beugungswinkel) klein ist gegenüber der Korrektur  $\Delta a_v$  aus (17), sodass näherungsweise eine Proportionalität zwischen  $\Delta a_{\text{ges}} = \Delta a_v + \Delta a_A$  und  $\cos^2 \theta$  besteht. Diesen Zusammenhang verwendet man, um eine möglichst korrekte Gitterkonstante aus verschiedenen  $\theta$ -Messungen zu ermitteln. Man trägt daher in einem Diagramm die nach (4) und (10) berechnete Gitterkonstante gegen  $\cos^2 \theta$  auf. Es muss sich ein linearer

<sup>\*)</sup> Eine Verschiebung senkrecht dazu bleibt in erster Näherung ohne Einfluss auf die  $\theta$ -Messung.

Zusammenhang zwischen  $a(\theta)$  und  $\cos^2\theta$  zeigen. Mittels einer Ausgleichsrechnung bestimmt man nun die Parameter dieses Zusammenhanges. Der Achsenabschnitt auf der  $a$ -Achse (d.h. die Extrapolation auf den Beugungswinkel  $\theta = 90^\circ$ ) ergibt dann die beste Gitterkonstante.

Die für die Aufnahmen notwendige Röntgenstrahlung erzeugt man mit einer Röntgenröhre, die im wesentlichen charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Hierzu muss die Beschleunigungsspannung groß gegen die Anregungsspannung der  $K_\alpha$ -Linie des Anodenmetalls sein. Die zusätzlich entstehende  $K_\beta$ -Strahlung eliminiert man mit Hilfe eines  $\beta$ -Filters. Dieses besteht aus einem Stoff, der im Periodischen System der Elemente genau vor dem Anodenmaterial angeordnet ist. Seine Absorptionskante liegt dann zwischen den Wellenlängen der  $K_\alpha$ - und  $K_\beta$ -Strahlung (siehe Abb.14). Es verblei-



ben die  $K_{\alpha_1}$ - und die  $K_{\alpha_2}$ -Linie, die sich auf diese Weise nicht trennen lassen. Sie haben im Falle einer Cu-Anode die Wellenlängen  $\lambda_{K_{\alpha_1}} = 1,54093 \text{ \AA}$  und  $\lambda_{K_{\alpha_2}} = 1,54478 \text{ \AA}^*)$ .

Dieser Unterschied macht sich bei Reflexion mit niedrigem  $\theta$  kaum bemerkbar. Da aber die Dispersion mit  $\tan\theta$  wächst - wie aus (16) folgt - kann man bei Reflexen

Abb.14: Lage der Absorptionskante für ein „ $\beta$ -Filter“ in der Nähe von  $90^\circ$  eine Ringaufspaltung

$$\Delta\theta_{1,2} = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\bar{\lambda}} \tan\theta$$

beobachten, die eventuell bei der Auswertung berücksichtigt werden muss.

## 9. Aufgabe

Man fertige Debye-Scherrer-Aufnahmen von zwei verschiedenen Probenmaterialien an, indiziere sämtliche beobachteten Reflexe und gebe schließlich die Kristallstruktur<sup>\*)</sup> und die Größe der kubischen Elementarzelle an.

## 10. Literatur

C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik

K.H. Hellwege, Einführung in die Festkörperphysik I

H. Neff, Grundlagen und Anwendungen der Röntgenfeinstrukturanalyse

L.V. Azàroff, M.J. Buerger, The powder method in X-ray crystallography

<sup>\*)</sup> Wegen der unterschiedlichen Emissionswahrscheinlichkeit der beiden Linien beträgt der Mittelwert  $\bar{\lambda}_{K_\alpha} = 1,5417 \text{ \AA}$ .

<sup>\*)</sup> Die getroffene Entscheidung muss begründet werden.



$\sin \theta/\lambda$	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,50	0,60	0,70
Ion												
$\text{F}^-$	10,0	9,8	9,1	8,2	7,1	6,1	5,2	4,4	3,8	2,9	2,3	2,0
$\text{Cl}^-$	18,0	17,5	16,0	14,1	12,2	10,6	9,4	8,6	8,0	7,3	6,6	6,0
$\text{K}^+$	18,0	17,7	16,7	15,3	13,8	12,3	11,0	9,9	9,0	7,9	7,1	6,5
$\text{Ca}^{2+}$	18,0	17,8	17,1	16,1	14,9	13,6	12,3	11,2	10,3	8,8	7,6	6,7
$\text{Cu}^+$	28,0	27,5	26,2	24,4	22,3	20,4	18,7	17,3	16,0	13,8	12,1	10,7
$\text{J}^-$	54,0		50,8		44,7		38,9		29,0	29,0	25,4	22,5
$\text{Cs}^+$	54,0		50,9		45,2		39,6		30,0	30,0	26,3	23,9

Tabelle 2: Atomformfaktoren  $f$  für einige Ionen (Die Größe  $\sin \theta/\lambda$  ist in der Einheit  $\text{\AA}^{-1}$  angegeben.)