

gzwilling: Ein Programm zur Auswertung von Beugungsexperimenten mit Bildplatten

Ralf Müller, RWTH-Aachen

18. Mai 2004

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis

1 Allgemeine Beschreibung

1.1 Funktionsweise

Flächendetektoren liefern bei der Röntgenbeugung eine Vielzahl von Reflexen innerhalb relativ kurzer Zeit. Die Genauigkeit der Positionsinformation dieser Reflexe bei Drehkristallaufnahmen ist jedoch sehr begrenzt. Dies erschwert die Bestimmung der Gitterparameter. Verzwillingte Kristalle und Kristalle hoher Mosaizität liefern Reflexe, die sich auf der Bildplatte überlagern können. Handelsübliche Programme lassen solche Reflexe bei der Auswertung weg. Eine matrixfreie Integration, welche keine Vorinformation über die Form der Reflexe verwendet, kann dieses Problem überwinden.

Es wurde ein Programm entwickelt, welches matrixfreie Integration von Flächendetektordaten mit anschließender Indizierung implementiert. `gzwilling` ist ein Programm, welches Bildplatten Daten analysiert und die Möglichkeit bietet, **matrixfrei** Beugungsdaten zu integrieren. Hierbei ist es weder nötig, Kenntnis über die Metrik eines Kristalls zu haben, noch muss eine vorgefertigte Integrationsfigur festgelegt werden.

Es werden im Moment folgende Detektoren unterstützt:

- STOE IPDS I
- MAR 180
- MAR 345
- MAR CCD¹
- Bruker smart CCD
- Quantum 4
- ESRF Standard Format (edf)

Kernstück des Programms ist eine pixelweise Untergrundbestimmung, welche es ermöglicht, signifikante Intensität von Untergrund und diffuser Strahlung zu trennen.

Bei der matrixfreien Integration werden erst alle Platten integriert und Beugungsobjekte mit Intensitäten, Integrationsfigur und Position abgespeichert. In einem zweiten Schritt erfolgt die Interpretation dieser Objekte. Hierbei wird versucht, eine Metrik zu finden und die Objekte zu indizieren. Ist eine Orientierungsmatrix gefunden, so können Korrekturen gemacht werden und eine `<fileroot>.hkl` Datei gespeichert werden.

¹keine Flatfield-Correction, keine Dark-image-Correction

Im Prinzip ist es beim Interpretations-Schritt auch möglich, mehrere Individuen zu definieren und auf diese Weise Komposit-Kristalle und verzwilligte Kristalle zu bewerten. Diese werden in eine `Shelxl-hklf5`-Datei geschrieben.

```
h k l I sigma_I ind_nr dir_cos
```

wobei die Individumsnummer negativ ist, solange zu diesem Beugungsobjekt noch weitere folgen. Ist ein Objekt nur vom ersten Individuum indizierbar, so wird es zusätzlich in die Datei `<fileroot>.hkl` geschrieben.

Das Programm wird mit `gzwilling <fileroot>` gestartet, wobei `fileroot` der Dateiname der Bilddateien ohne Filenummer und Erweiterung ist.

1.1.1 Das Koordinatensystem

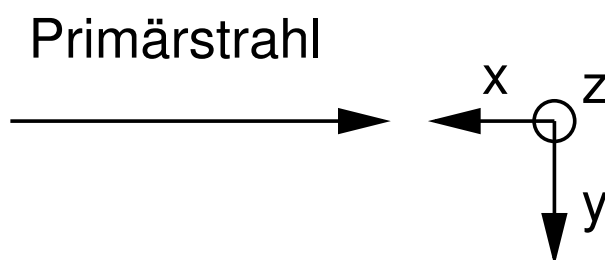


Abbildung 1.1: Das Koordinatensystem.

1.2 Das Hauptmenü

Das Hauptmenü ist unterteilt in die wesentlichen Programmteile Datei, Darstellung, Indizierung, Integration und Simulation. unter Hilfe kann mit „Hilfe“ das Handbuch geöffnet werden.

1.2.1 Datei Menü

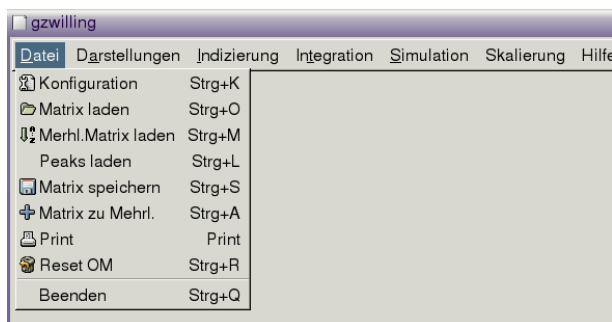


Abbildung 1.2: Datei Menü

Im **Datei-Menü** (siehe Abb. ??) kann die Konfiguration aufgerufen werden. Die Parameter werden in der Datei <fileroot>.cfg abgespeichert, sobald der Knopf OK im Konfigurations-Dialog gedrückt wird (Das ist dann wichtig, wenn zum Beispiel wichtige Kalibrierparameter verloren gegangen sind, dann sollte nicht mehr OK gedrückt werden, da sonst die alten Parameter überschrieben werden).

- Der Punkt Matrix laden lädt eine Orientierungsmatrix aus der Datei <fileroot>.oma. Ist bereits eine Peakliste geladen oder eine Integration durchgeführt, so kann auch die Zahl der indizierten Reflexe beobachtet werden.
- Mehr1. Matrix laden lädt die Datei <fileroot>_mehr.oma, in der mehrere Orientierungsmatrizen definiert sind. Diese wird bei der Indizierung von Mehrlingen erzeugt oder kann von Hand angelegt werden.

```
# Anzahl Loesungen 2
# Nummer 0 90% indiziert (14322)
# Orma1          0.16125409    -0.06840429    0.04064904
# Orma2          -0.03735323    -0.03585473    0.08784325
# Orma3          -0.02109649    -0.07269547   -0.03864267
# CELL  5.561 9.807 11.766 90.000 90.000 90.000
# Nummer 1 90% indiziert (14322)
# Orma1          0.16125409    -0.06840429    0.04064904
# Orma2          -0.03735323    -0.03585473    0.08784325
# Orma3          -0.02109649    -0.07269547   -0.03864267
# CELL  5.561 9.807 11.766 90.000 90.000 90.000
```

- Peaks laden lädt standardmäßig die Datei <fileroot>_objects.peaks. Alternativ kann eine andere Datei im Konfigurationsmenü unter Peak-File ausgewählt werden. Es können auch STOE *.cry-Dateien gelesen werden, welche von einer Peaksuche **vor der Indizierung** kommen. Es werden die Beugungsobjekte geladen und die Korrektur der Kalibrierung durchgeführt. **Kalibrierungen werden nur bei diesem Schritt durchgeführt. Bei Änderung der Kalibrieremethode oder -Parameter ist es also nötig, die Peaks erneut zu laden.**
- Mit Matrix speichern wird die aktuelle Orientierungsmatrix in die Datei <fileroot>.oma geschrieben.
- Matrix zu Mehr1. hängt die aktuelle Orientierungsmatrix an die Datei <fileroot>_mehr.oma an. Diese Datei kann mit einem Editor bearbeitet werden.
- Print öffnet ein Dialog, welches den Ausdruck des aktuellen Hauptfensters ermöglicht.

- Reset OM löscht die aktuelle Orientierungsmatrix aus dem Speicher.
- Beenden beendet das Programm, **ohne irgendetwas abzuspeichern**.

1.2.2 Darstellungs Menü

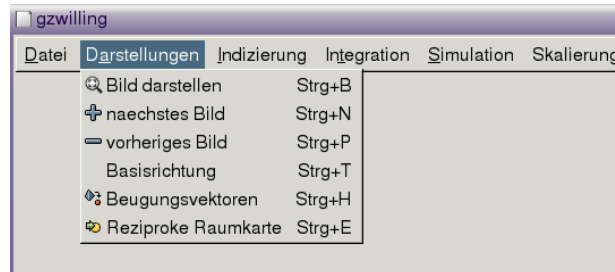


Abbildung 1.3: Darstellungs Menü

Im **Darstellungs-Menü** (siehe Abb. ??) wird Darstellung der Peaks oder Bilder kontrolliert.

- Mit Bild darstellen wird das aktuelle Bild, welches in der Konfiguration unter Bild-Datei eingestellt wird, im Hauptfenster dargestellt.
- nächstes Bild und vorheriges Bild verändern die Filenummer der Datei jeweils um 1 und stellen das neue Bild dar.

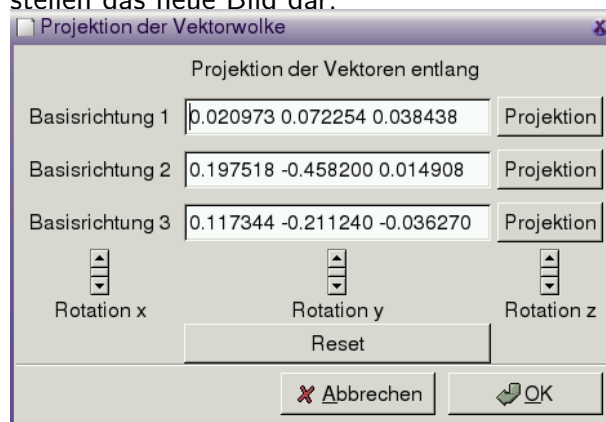


Abbildung 1.4: Basis-Projektions Dialog

- Basisrichtung öffnet ein Dialog (siehe Abb. ??), in welchem die Aktuellen Basisvektoren eingetragen sind. Durch Drücken des jeweiligen Projektion Knopfes werden die Beugungsvektoren entlang dieser Richtung projiziert (siehe Abb. ??). Mit den Pfeilen kann die Darstellung projiziert werden.

Der Kreis in der Mitte stellt die Akzeptanz der Indizierung dar. Alle Vektoren innerhalb dieses Kreises werden als erfolgreich indiziert angesehen.

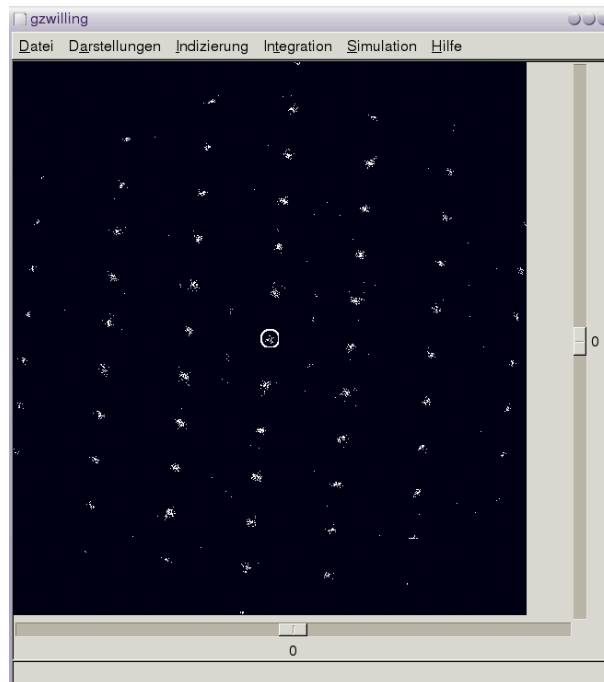


Abbildung 1.5: Projektion der Beugungsvektoren entlang eines Basis-Vektors

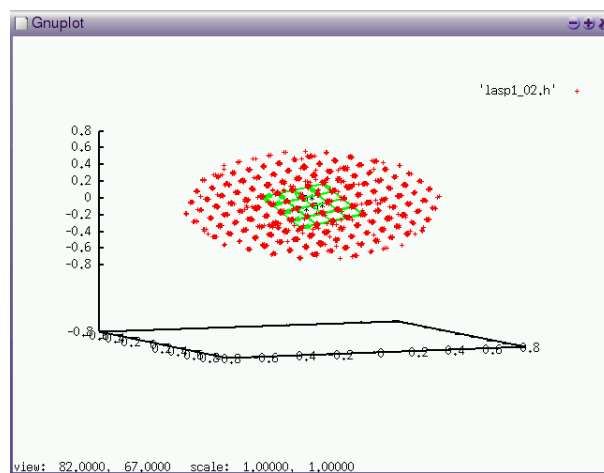


Abbildung 1.6: Dreidimensionale Darstellung der Beugungsvektoren mit dem externen Programm gnuplot (Anzahl kürzester Vektoren)

- Beugungsvektoren startet das externe Programm `/usr/local/bin/gnuplot`, welches die Beugungsvektoren, die zur Indizierung herangezogen wurden (Anzahl kürzester Vektoren), dreidimensional darstellt (siehe Abb. ??). Mit der Maus kann die Darstellung gedreht werden. Die Metrik ist durch Pfeile dargestellt. Auf diese Weise kann die Plausibilität der Indizierung überprüft werden. Mit `q` im Fenster wird `gnuplot` verlassen.

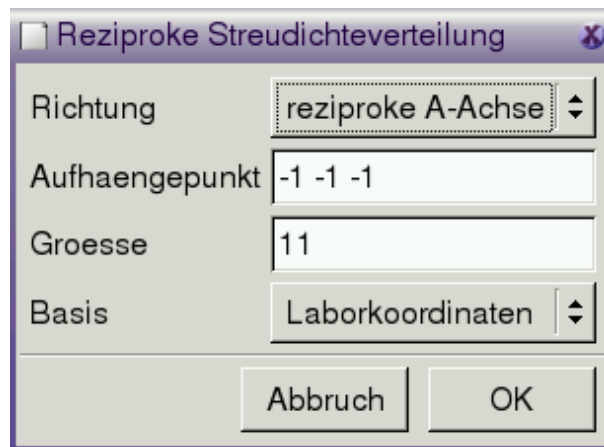


Abbildung 1.7: Dialog zum Erstellen einer reziproken Raumkarte.

- Reziproke Raumkarte öffnet ein Dialog (siehe Abb. ??), welches die Parameter zum Erstellen einer reziproken Raumkarte einstellt. Es wird die Richtung der Ebenennormale eingestellt (eine der reziproken Koordinatenachsen), den Aufhängepunkt (Mittelpunkt) der Dichtekarte und die Größe. Ferner kann das Koordinatensystem gewählt werden. Laborkoordinaten stellt die Vektoren im Laborkoordinatensystem (Einheit $1/\text{\AA}$) dar, Kristallkoordinaten in der Basis des Kristalls (Einheit Achslängen). Durch Druck auf „OK“ wird die Berechnung gestartet (dies kann einige Minuten dauern) und im Fenster dargestellt. Die Karte ist in der Datei <fileroot>.rmap abgespeichert und kann ausgedruckt werden.

HIER Beispielbild

1.2.3 Indizierungs Menü

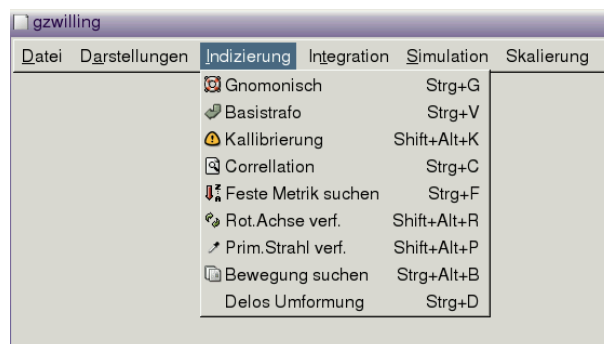


Abbildung 1.8: Indizierungs Menü

Im Indizierungs Menü werden die wesentlichen Aktionen, welche die Indizierung kontrollieren durchgeführt.

- **Gnomonisch** startet die Indizierung mit der gnomonischen Projektion der Differenzvektoren (siehe ??), Nach Auswahl der Richtungen wird mit Basistrafo die Periodizität bestimmt. Dies ist das Standard-Verfahren zur Indizierung.
- **Kalibrierung** startet die Kalibrierung der Strahlparameter (siehe ??), hierfür muß eine Peakliste geladen und eine Orientierungsmatrix definiert sein.
- **Correlation** startet die Indizierung mit Interpretation der Verschiebungskorrelation (siehe ??). Diese Methode ist sehr schnell, wenn eine gute Datenqualität vorliegt und benötigt keine Benutzerintervention.
- **Mit Feste Metrik suchen** wird ein Dialog geöffnet, in dem eine feste Metrik eingegeben wird, deren Orientierung dann im Datensatz bestimmt wird.
- **Rot. Achse verf. und Prim. Strahl verf.** öffnet ein Dialog, in dem die Verkippung der Strahlparameter von Hand eingegeben werden kann (siehe ??). Hierfür sollte eine Peakliste geladen sein.
- **Bewegung suchen** verfeinert die Orientierung am Anfang und am Ende der Datensammlung. Es werden die Eulerwinkel, die die Orientierung der Kristallachsen beschreiben ausgegeben und die Differenz. Hier kann entschieden werden, ob der Kristall sich während der Messung bewegt hat, oder nicht.
- **Delos Umformung** startet ein Dialog, mit dem die passende Delauney-Transformation der primitiven Basis ausgewählt werden kann und die Metrik in einem festen Kristallsystem verfeinert werden kann (siehe Abb. ??).

1.2.4 Integrations Menü

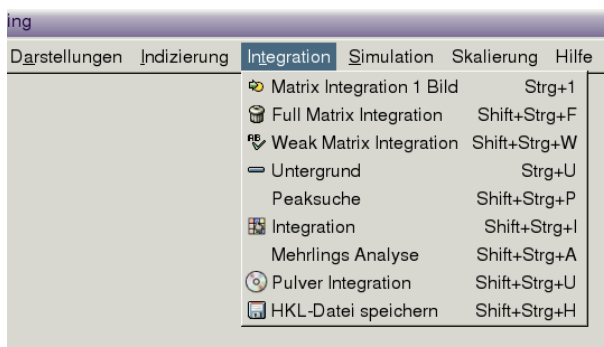


Abbildung 1.9: Integrations Menü

Im Integrations Menü werden die Intensitäts-spezifischen Auswertungen der Daten vorgenommen.

- **Matrix Integration 1 Bild** integriert das aktuelle Bild mit der aktuellen Orientierungsmatrix und schreibt die Ergebnisse nach stdout.

- Full Matrix Integration integriert den gesamten Datensatz mit der aktuellen Orientierungsmatrix und schreibt das Ergebnis in `<fileroot>_matrix_bgfit.hkl` oder `<fileroot>_matrix_fix_background.hkl` je nach Untergrund-Methode (siehe ??).
- Weak Matrix Integration integriert alle Reflexe, die nicht matrixfrei erfaßt wurden mit der aktuellen Orientierungsmatrix und schreibt sie in `<fileroot>_weak.hkl`. **Dies ist noch nicht fertig implementiert!**
- Untergrund berechnet den Untergrund für das aktuelle Bild und stellt ihn im Hauptfenster dar (siehe ??).
- Peaksuche führt eine matrixfreie Integration des aktuellen Bildes aus und stellt die ermittelten Integrationsfiguren im Hauptfenster dar und schreibt die Werte nach stdout.
- Merhlings Analyse starte ein Dialog, welches mehrere Orientierungsmatrizen auswerten und in eine `<fileroot>.hklf5`-Datei schreibt. Alle Beugungsobjekte werden zunächst indiziert, anschließend mit einem EMS-Fenster auf doppelte hkl überprüft und anschließend alle zusammengehörenden Objekte (gleiche Indizes) zusammengeworfen.
- Pulver-Integration zählt alle Intensität auf dem aktuellen Bild in korrigierte 2θ -Kanäle ein und stellt das Ergebnis in einem Fenster dar.
- HKL-Datei schreiben interpretiert die Beugungsobjekte mit der aktuellen Orientierungsmatrix und schreibt die korrigierten Intensitäten in die Datei `<fileroot>.hkl`. Diese ist im shelx HKLF 4-Format.

1.2.5 Simulations Menü

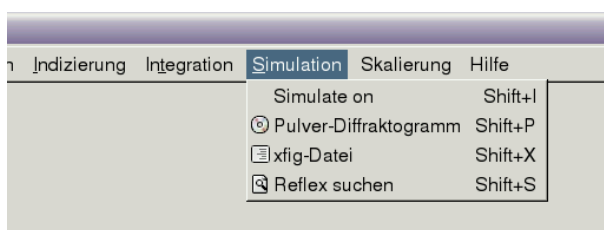


Abbildung 1.10: Simulations Menü

- `simulate on` berechnet die Beugungsposition der Reflexe für das aktuelle Bild aus der aktuellen Orientierungsmatrix und stellt die eingestellten Integrationsfiguren dar (siehe ??).

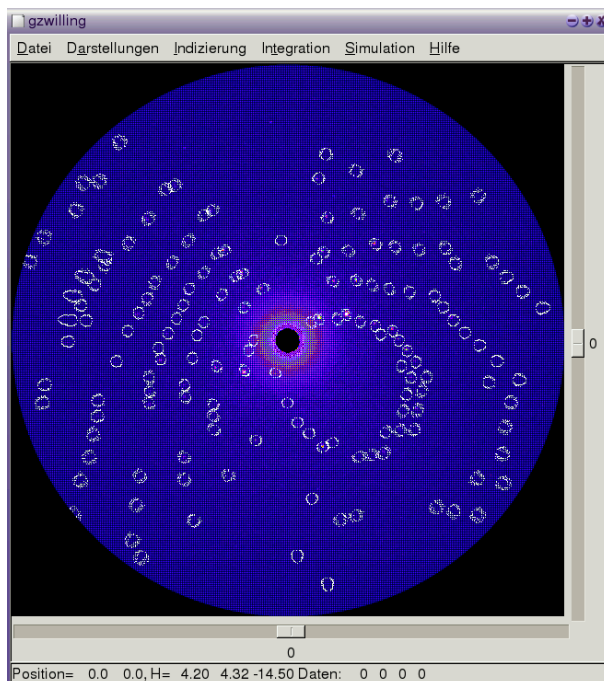


Abbildung 1.11: Simulation der Reflexlagen für ein Bild

- Pulver Diffraktogramm addiert alle Bilder nach einer Untergrund-Korrektur in 2θ -Kanäle und stellt dies als ein Pulverdiffraktogramm dar.
- xfig-Datei simuliert ein Beugungsbild und schreibt dieses in eine `<fileroot>_<phi>.fig` Datei. Das externe Programm xfig wird aufgerufen und das Bild dargestellt.
- Reflexe suchen öffnet ein Dialog, welches in einem Datensatz nach bestimmten Reflexen suchen kann.

1.3 Konfiguration

Beim Start des Programms wird die Datei `<fileroot>.cfg` gelesen, falls diese vorhanden ist. Ansonsten werden die Parameter mit Standard-Werten gefüllt. Beim Drücken auf den OK-Knopf im Konfigurations-Dialog werden die Parameter abgespeichert.

1.3.1 IPDS Bilder

- Bild Dateien ist der Eintrag für die aktuelle Bild-Datei. Dies ist auch die erste Datei für die Integration.
- Ist Ende festlegen aktiviert, so werden alle Aktionen, die mehrere Bild-Dateien betreffen (z.B. Integration, Pulver-Diffraktogramm...) nur bis zu dieser Datei

durchgeführt. Ist es deaktiviert, so werden alle im Verzeichnis vorhandenen Bild-Dateien verwendet.

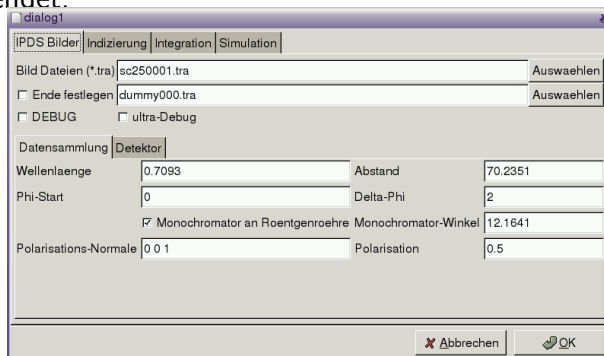


Abbildung 1.12: Einstellung der Datensammlungs-Parameter

- DEBUG erhöht die Gesprächigkeit des Programms
- ultra-Debug erzeugt SEHR VIEL Output.
- Unter Datensammlung kann nun die Wellenlänge, der Abstand, der Phi-Startwert und das Phi-Inkrement eingetragen werden.
- Für die Polarisationskorrektur kann ein Monochromator ausgewählt und dessen Beugungswinkel eingestellt werden oder alternativ eine Polarisationsnormale und einen Polarisationsfaktor (0.5 ist unpolarisiert, 0.95 ein am DESY sinnvoller Wert) eingegeben werden[?]. Die Polarisationskorrektur für Synchrotrondaten ist noch nicht hinreichend getestet.
- Unter Detektor kann der Detektortyp eingestellt werden.

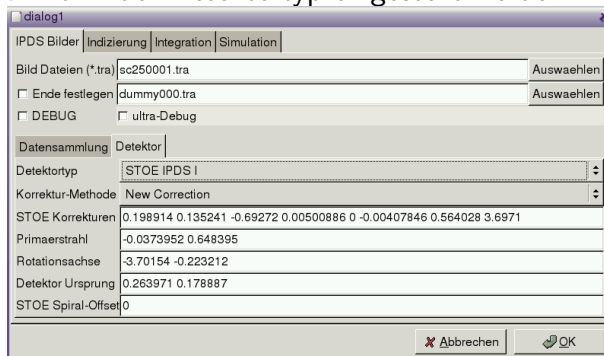


Abbildung 1.13: Einstellung der Detektor-Parameter

- Es gibt zwei Korrektur-Methoden der Strahlparameter:
 1. **Beam Calibration:** Hier wird das Laborkoordinatensystem an der Platte festgemacht. Korrigiert werden Abstand, Lage des Primärstrahls, Lage der

Rotationsachse (insbesondere dann wichtig, wenn die Rotationsachse nicht exakt senkrecht auf dem Primärstrahl steht) und der Detektor-Ursprung.

2. **STOE Correction:** Hier werden die STOE-Parameter unter STOE Korrekturen eingegeben. Diese sind entweder aus der Datei `<fileroot>.cry` zu entnehmen oder mit der Kalibrierung von `gzwilling` selbst zu ermitteln. Diese Korrekturen sind im Wesentlichen Abstand, Ursprung, Lage und Orientierung der Bildplatte (bzgl. eines Laborsystems, das am Primärstrahl und der Rotationsachse festgemacht ist.) **ACHTUNG:** Diese Methode funktioniert nur mit vertikalen Drehachse, wie sie bei STOE üblich sind.

- `Primaerstrahl` beinhaltet die Verkippen des Primärstrahls um die Diffraktometer-Achsen ψ und ω (Rotationen um die y-Achse und danach um die z-Achse).
- `Rotationsachse` beinhaltet die Verkippen des Primärstrahls um die Diffraktometer-Achsen χ und ω (Rotationen um die x-Achse und danach um die z-Achse).
- `Ursprung` ist die Korrektur des Ursprungs (Durchstoßpunkt des Primärstrahls) der Platte in mm.
- `STOE Spiral Offset` ist ein experimenteller Parameter, der den azimuthalen Startpunkt des Lasers korrigiert. Er kann auf 0 gesetzt werden.

1.3.2 Konfiguration der Indizierung

- Mit `Peak-File` wird die Datei, in der die Reflexe gespeichert sind eingestellt. Dies kann entweder eine STOE cry-Datei sein, wie sie aus der Peaksuche von STOE resultiert (**Achtung:** aus dieser Datei werden mit `reci` alle Reflexe entfernt, die sich nicht indizieren ließen, daher unbedingt die Datei **vor** der Indizierung retten) oder die Datei `<fileroot>_objects.peaks`, wie sie aus der matrixfreien Integration kommt.
- Die Indizierungs-Toleranz legt eine Kugel im reziproken Raum mit Einheit $1/\text{\AA}$ fest, innerhalb derer alle Beugungsvektoren als indiziert angesehen werden. Die Größe dieser Kugel wird bei der Basisprojektion als Kreis dargestellt (siehe Abb. ??).
- Ist `Verfeinere Phi-Wert` aktiviert, so werden die Phi-Werte der Beugungsobjekte vom Mittelpunkt des Drehintervalls eines Bildes auf den aus der Orientierungsmatrix berechneten Wert verändert. Dies erhöht die Genauigkeit der Beugungsvektoren. **Achtung:** Hierbei dreht die Orientierungsmatrix endlos hinter phi her, so daß kein sinnvolles Ergebnis zustande kommt. Dies ist für die Entwicklung, im Moment ist dieses also zu deaktivieren.

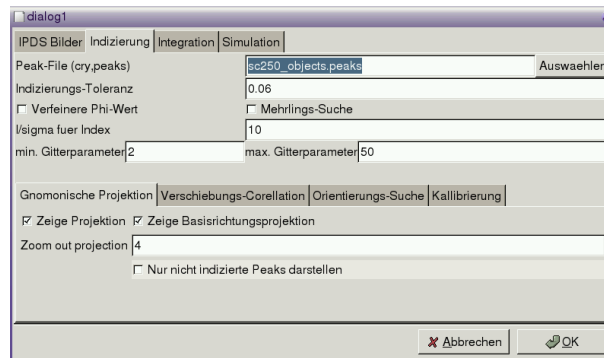


Abbildung 1.14: Einstellung der Parameter für die Indizierung mittels gnomonischer Projektion

- Ist Merhlings-Suche aktiviert, so wird die Integration erst beendet, wenn mehr als 90% der Reflexe indiziert sind. Wenn hierfür mehrere Zellen nötig sind, werden diese gesucht.
- Für die Indizierung kann ein minimaler Wert von I/σ_I definiert werden. Nur Objekte stärker als dieser Wert werden verwendet.
- Der minimale und maximale Gitterparameter definiert den Längenbereich der Beugungsvektoren, die für Basisvektoren in Frage kommen.
- Ist Zeige Projektion aktiviert, so wird an Stellen, an denen es nicht nötig ist, die Darstellung des Bildes zu sehen, dieses dargestellt. Dies sollte aktiviert werden, falls bei der Integration die Bilder dargestellt werden sollen.
- Ist Zeige Basisrichtungsprojektion aktiviert, so wird die Längenanalyse der Vektoren bei der gnomonischen Projektion, die ansonsten automatisch stattfindet, von Hand durchgeführt. Auf diese Weise kann helfend in die Indizierung eingegriffen werden (siehe ??).
- Ist Nur nicht indizierte Peaks darstellen aktiviert, so werden aus der Peakliste diejenigen Peaks entfernt, die bereits indiziert wurden. Dies ist nützlich für die Mehrlings-Indizierung.
- Unter Verschiebung-Corellation wird der Startwert der Asymmetrie eingestellt. Nur Vektoren, die um maximal diesen Wert länger sind als der kürzeste Vektor, werden zur Analyse verwendet (siehe ??).
- Die Winkel-Toleranz wird zur Unterscheidung von verschiedenen Individuen verwendet. Sind zwei Matrizen innerhalb eines Winkels von diesem Wert identisch, so werden sie als eine Matrix angesehen. Ist eine sehr kleine Aufspaltung der Zwillinge zu erwarten, so ist dieser Wert zu verringern.

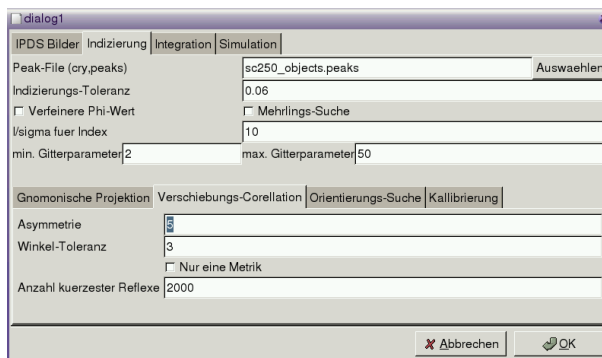


Abbildung 1.15: Einstellung der Parameter für die Indizierung mittels Verschiebungskorrelation

- Ist Nur eine Metrik aktiviert, so werden nur Zwillinge und keine Komposit-Kristalle erwartet.
- Anzahl kürzester Reflexe ist einer der wichtigsten Parameter im Indizierungs-Menü. Besteht ein Datensatz aus sehr vielen Objekten, so wird die Berechnung sämtlicher Differenzvektoren sehr zeitintensiv. Daher werden nur ein Teil der Reflexe zum Finden der Metrik herangezogen. Hierfür werden die kürzesten Reflexe im Datensatz verwendet. Für die Kalibrierung von Hand empfiehlt es sich, einen kleineren Wert einzutragen, damit die Berechnung der Projektion beschleunigt wird. Dieser Parameter wird in vielen Programmteilen verwendet, auch in der Indizierung mit gnomonischer Projektion und der Orientierungs-Suche.
- Bei der Orientierungssuche wird die Rotation einer feste Metrik verfeinert. Der Konvergenzradius für wenige kurze Reflexe ist hierfür zum Teil sehr hoch, daher kann der gesamte Rotations-Raum mit einem groben Raster abgerastert werden. Eingestellt wird die Zahl der kürzesten Reflexe und die Rastergröße.

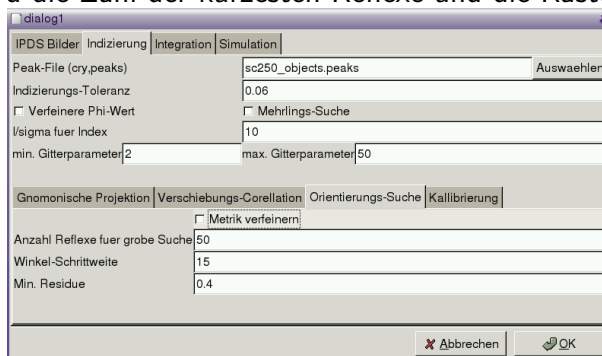


Abbildung 1.16: Einstellung der Parameter für die Indizierung mittels Orientierungssuche

- Min. Residue ist das Residuum in der Verfeinerung und gibt an, wann die Verfeinerung als erfolgreich angesehen wird.

- Ist Metrik verfeinern aktiviert, so wird nach gefundener Orientierung die Metrik im vorgegebenen Kristallsystem verfeinert.
- Unter Kalibrierung werden die Parameter, die bei der Kalibrierung verfeinert werden sollen, eingestellt. Möglich sind Abstand, Platten Ursprung, Verkippung der Rotationsachse und Verkippung des Primärstrahls.
- Nach 10 Zyklen können die Vektoren mit den neuen Korrekturen neu indiziert werden und die Metrik verfeinert werden. Auf diese Weise ist es möglich **wechselseitig**, Metrik und Kalibrier-Parameter anzupassen.

1.3.3 Konfiguration der Integration

- Da in den allermeisten Fällen in der Mitte der Platte ein Loch für den Primärstrahlfänger ist, werden Reflexe innerhalb von Theta-Min ignoriert.

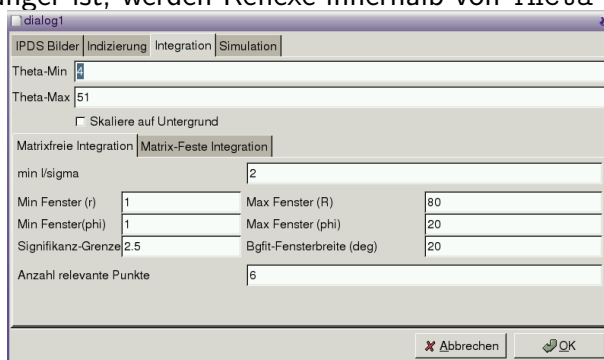


Abbildung 1.17: Einstellung der Integrations-Parameter für matrixfreie Integration

- Mit Theta-Max kann eine Grenze für Reflexe zur Auswertung definiert werden.
- Ist **Skaliere auf Untergrund** aktiviert, so wird aus der Datei `<fileroot>.decay`, welche bei der Integration angelegt und mit dem integralen Untergrund gefüllt wurde, ein Skalenfaktor für jede Platte bestimmt. Dies ist bei Synchrotrondaten, die nicht monitorisiert wurden, eine Möglichkeit, den Abfall der Primärstrahlung auszugleichen.
- Unter **Matrixfreie Integration** werden die Parameter für die Untergrundbestimmung und Integrationsfiguren gesetzt.
- **min I/σ_I** legt die Schranke für das **integrale I/σ_I** für Reflexe fest, die als Beugungsobjekte aufgefaßt werden sollen. Da ein Reflex als Fuß auf einer Platte vor der eigentlichen Platte, auf der er in Beugungsposition ist, auftreten kann, ist es sinnvoll, diesen Wert so klein wie akzeptabel zu setzen. Wird auf der Platte nur noch Kleinkram aufgesammelt, sollte der Wert erhöht werden.

- Die Start- und End-Werte für das Integrations-Fenster in radialer und azimuthaler Richtung werden definiert. Die Maximalwerte verhindern, daß Reflexe sich über die gesamte Platte erstrecken können. Die Werte in radialer Richtung sind in mm und in azimuthaler Richtung in Grad.
- Die Signifikanz-Grenze steuert den Parameter, der ein signifikantes Pixel von einem Untergrundpixel unterscheidet. Ist ein Pixel in der Intervallmitte um n mal größer als das σ der Pixel an den Intervallgrenzen, so ist es signifikant. Ist dieser Wert zu klein, so liegt der Untergrund signifikant zu tief. Ist er zu groß, so werden in den Füßen der Reflexe zu viele Pixel als Untergrund angesehen. Dieser Wert ist zu minimieren.
- Bgfit-Fensterbreite legt die Breite des Untergrund-Interpretationsfenster fest. Diese sollte deutlich größer als die Reflexbreite sein. Wird dieser Wert klein gesetzt, so folgt der Untergrund kleineren Modulationen nach, wird er groß gesetzt, so werden z.B. diffuse Intensitäten in den Füßen der Reflexe als Peak gewertet. Der Benutzer hat zu entscheiden, wie er mit diffuser Intensität umgehen will. Ist der Untergrund azimuthal stark texturiert, so sollte ein möglichst kleiner Wert eingegeben werden, damit der Untergrund der Textur folgen kann.
- Anzahl relevante Punkte legt die Mindestanzahl der signifikanten Punkte in einem Peak fest. Auf diese Weise sollen Objekte, die nur wenige signifikanten Pixel besitzen, nicht als Beugungs-Objekte interpretiert werden. Die Höhe dieser Zahl hängt von der Auflösung der Datensammlung ab (Pixelgröße und Reflexbreite).

Für die Beschreibung der Untergrund-Bestimmung siehe Kap. ??.

- Für die Matrix-Feste Integration kann die Größe der Integrationsellipse (azimutal in Grad und radial in Pixel) definiert werden. Die Größe in radialer Richtung wird um die Aufspaltung der K_{α_1} und K_{α_2} -Linien der Strahlung vergrößert. **Im Moment nur Mo-Strahlung.**

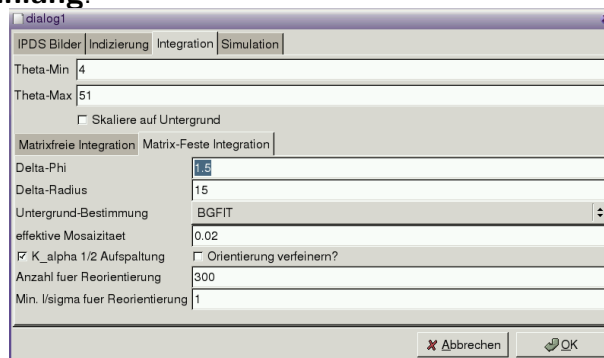


Abbildung 1.18: Einstellung der Integrations-Parameter für matrixfeste Integration

- Es kann wahlweise die *BGFIT*-Untergrundmethode aus der matrixfreien Integration oder die *Simple* Methode, bei welcher der Untergrund einzig aus den Pixeln auf dem Rand der Integrationsfigur bestimmt wird, verwendet werden.

- effektive Mosaizität definiert den Parameter m aus [?], welcher die Divergenz und Dispersion der Primärstrahlung und die Mosaizität zusammenfaßt und damit steuert, in welchem Phi-Intervall ein Reflex zu erwarten ist. Ist dieser Wert hoch, so erscheinen die Reflexe auf mehreren Platten. Dieser Wert wird bei dem Anheften von hkl an Beugungsobjekte, sowie der Simulation der Beugungsbilder verwendet. **Achtung:** für Beam Calibration ist dies noch nicht richtig, falls die Rotationsachse nicht mehr entlang einer Koordinatenachse steht.
- Ist K_alpha 1/2 Aufspaltung aktiviert, so werden die Integrationsellipsen in radialer Richtung um die berechnete Aufspaltung vergrößert.
- Ist Orientierung verfeinern aktiviert, so wird die Orientierungsmatrix während der Integration durch Rotation an die Daten angepaßt. Hierzu wird die Orientierung immer neu verfeinert, wenn Anzahl für Reorientierung Reflexe größer Min. I/sigma für Reorientierung integriert wurden. **Achtung:** dies nur im äußersten Notfall aktivieren, wenn sich der einzige Kristall im Strahl bewegt und keine seriöse Datensammlung mehr gemacht werden kann. **Dies ist noch nicht implementiert.**

1.3.4 Konfiguration der Simulation

- Phi-Wert und Delta-Phi steuert die Position, an der simuliert werden soll.

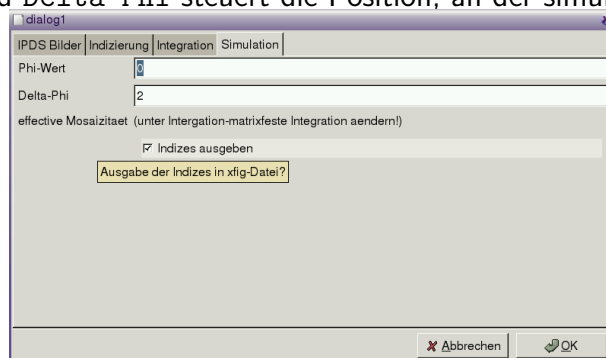


Abbildung 1.19: Einstellung der Simulations-Parameter

- Ist Indizes ausgeben aktiviert, so werden in die xfig-Datei auch die Indizes an die Reflexe geschrieben.

2 Benutzung

2.1 Peaksuche in einem neuen Datensatz

Das Programm wird mit `gzwilling <fileroot>` gestartet, wobei `fileroot` der Dateiname der Bilddateien ohne Filenummer und Erweiterung ist. Zunächst werden mit `Datei-> Konfiguration` Dateinamen, Abstand, `Delta_phi` eingetragen, der Detektor ausgewählt (**Bitte Ursprung kontrollieren**, der sollte auf der Hälfte der Pixelanzahl stehen (bei STOE I 600 600)).

Zunächst muß eine matrixfreie Integration für die Peaksuche durchgeführt werden. Dafür müssen die Parameter für die Untergrundbestimmung angepaßt werden.

2.1.1 Untergrund-Bestimmung

Zunächst in der Konfiguration die `Integration-> Signifikanz-Grenze` eintragen und gegebenenfalls die Fensterbreite anpassen.

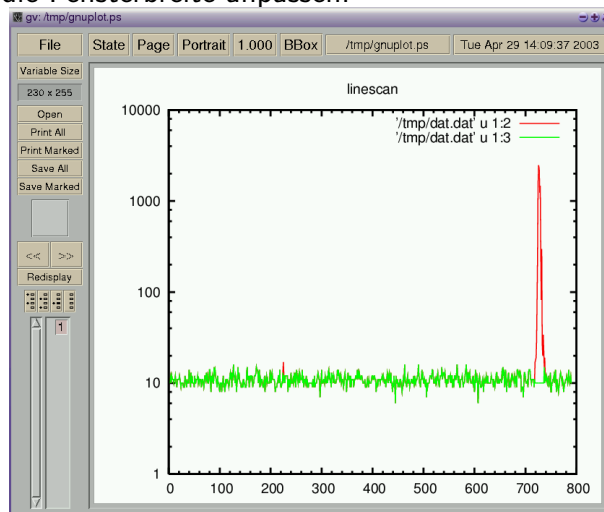


Abbildung 2.1: Azimutalen Linescan entlang der Position des stärksten Reflexes und Untergrund. Der Untergrund liegt gut, die Parameter sind in Ordnung.

Durch Drücken der mittleren Maustaste an einer Position des Bildes erzeugt ein Fenster mit einem azimutalen Linescan entlang dieser Position. Hier kann beurteilt werden, ob der Untergrund gut beschrieben wird. Liegt der Untergrund signifikant zu tief, so ist die Signifikanz-Grenze zu erhöhen. Werden in den Füßen der Reflexe zu viele Pixel als Untergrund angesehen, so ist er zu erniedrigen. Das Fenster wird mit `q` verlassen.

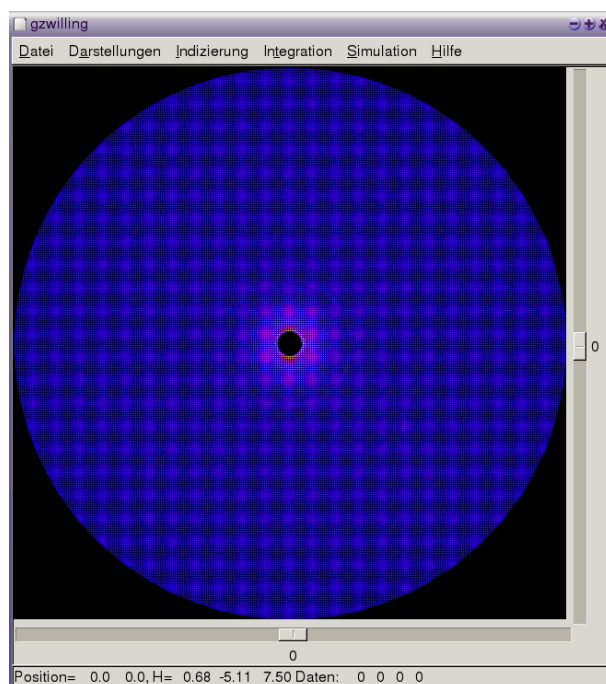


Abbildung 2.2: Untergrund auf der Aufnahme

Im Hauptfenster Integration-> Untergrund starten. Nun ist im Hauptfenster der berechnete Untergrund zu sehen (siehe Abb. ??). Hier kann nochmals entschieden werden, ob der Untergrund gut bestimmt ist.

Unter Integration-> matrixfreie Integration ist \min_I/σ einzustellen und nun im Hauptfenster die Integration-> Peaksuche zu starten.

Nun wird die Integration der Platte im Hauptfenster dargestellt (siehe Abb. ??). Es kann nun entschieden werden, ob alle Reflexe getroffen wurde, oder ob zu viele Objekte als Reflexe interpretiert wurden. Dies kann mit \min_I/σ justiert werden. Sind die Integrationsfiguren zu groß, so liegt eventuell der Untergrund zu tief. Werden in der Mitte zu viele Reflexe am Rand des Primärstrahlfängers getroffen, so ist Θ_{\min} zu erhöhen.

2.1.2 Integration

Nun im Hauptprogramm Integration-> Integration starten. Dies dauert einige Minuten. Alle Platten werden integriert und die Objekte in die Datei `<fileroot>_objects.peaks` geschrieben. Hier stehen alle Beugungsobjekte mit deren Integrationsfenster, Position und Intensitäten drin.

Soll die Integration beobachtet werden, muß im Konfigurations-Dialog Zeige Projektion unter Indizierung-> Gnomonisch aktiviert sein.

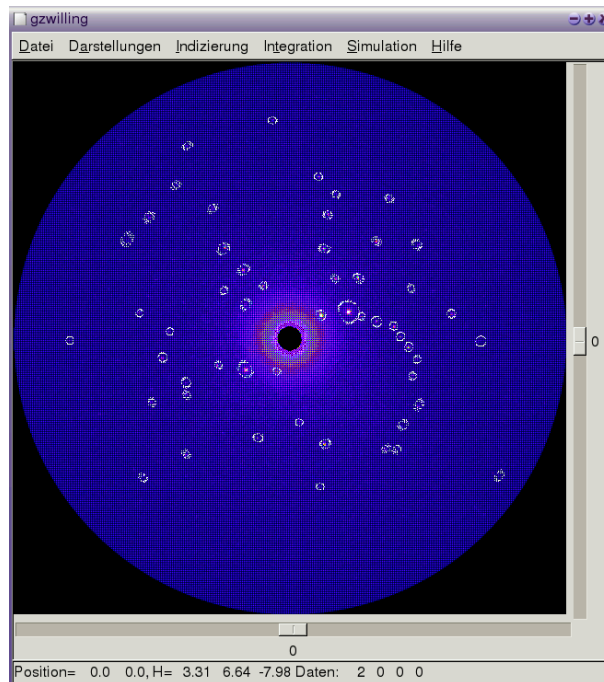


Abbildung 2.3: Matrixfreie Integration einer Platte

2.2 Indizierung

2.2.1 Indizierung mit gnomonischer Projektion

Die Methode ist in Kap. ?? erklärt.

- Zunächst werden die Beugungsobjekte geladen (Datei-> Peaks laden, evtl. Filename kontrollieren).
- Indizierung-> Gnomonisch starten. Ist die Projektion völlig ohne Struktur, so ist eventuell der Detektor-Ursprung falsch!

Nun eine rudimentäre Kalibrierung von Hand durchführen.

Rudimentäre Kalibrierung

- Als *Correction_type* muß *Beam Calibration* eingestellt sein.
- Indizierung-> Rot.Achse verf. starten und χ bzw. ψ -Werte einstellen, bis die gnomonische Projektion einigermaßen scharf ist. Als Startwert für χ kann der negative Wert von EPS_Z aus der STOE-Kalibrierung dienen.
- **Danach** erst Peaks neu laden (Um Korrekturen durchzuführen).

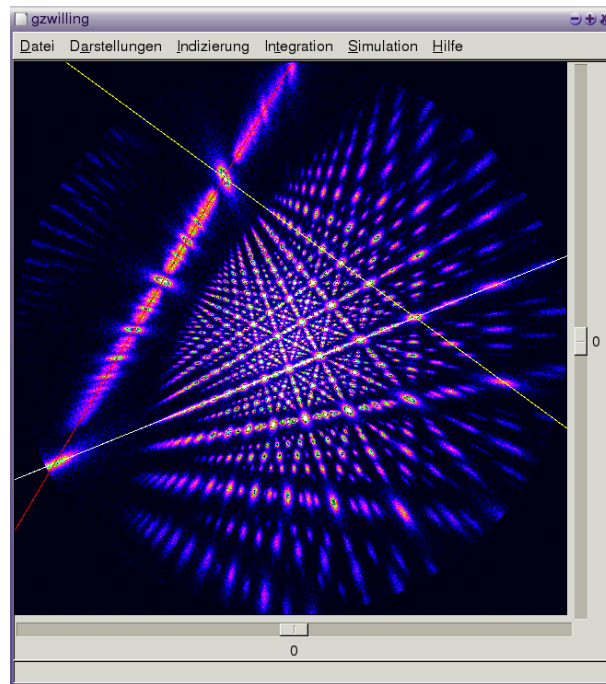


Abbildung 2.4: Gnomonische Projektion der Differenzvektoren

- Indizierung-> Gnomonisch starten und 3 Geraden mit je einer Maustaste auswählen, die sich nicht in einem Punkt schneiden (siehe Abb. ??).
- Indizierung-> Basistrafo starten. Ist alles erfolgreich, so wird bereits eine sinnvolle Zelle gefunden.
- Bei Problemen im Konfigurations-Dialog unter Indizierung-> gnomonisch „Zeige Basisrichtungsprojektion“ anklicken. Nun wird nach Indizierung-> Basistrafo jeweils ein Dialog geöffnet, in dem zweimal die Periodizität mit der Maustaste angepaßt werden kann (siehe Abb. ??).

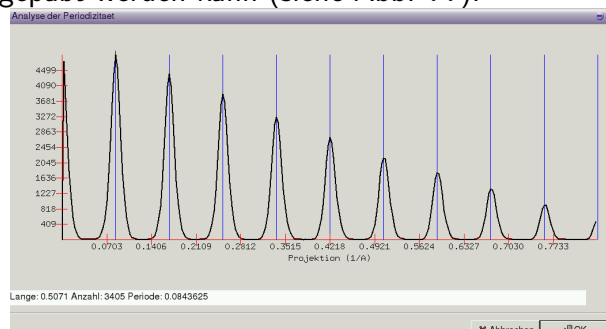


Abbildung 2.5: Projektion entlang einer möglichen Basisrichtung zum Finden der Periodizität

- Die Maustaste verschiebt den jeweils nächstliegenden blauen Strich an die Position des Klicks.

2.2.2 Indizierung von Mehrlingen

Es stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung.

1. Im Konfigurations-Dialog Aktivieren von Indizierung-> Mehrlings Suche:
Nun werden automatisch nach Interpretation der ersten drei Geraden alle indizierten Reflexe entfernt und erneut eine gnomonische Projektion der Differenzvektoren mit den restlichen Reflexen durchgeführt. Nun kann man wie gewohnt verfahren. Der Nachteil ist, daß die gefundenen Metriken in der ursprünglichen primitiven Form verwendet werden. Ferner werden die gefundenen Matrizen nicht abgespeichert, sondern nur nach `<stdout>` geschrieben.
2. Im Konfigurations-Dialog Aktivieren von Indizierung-> Nur nicht ind. Peaks. darst.: Es werden beim Laden der Peak-Liste alle Peaks, die mit der aktuellen Orientierungsmatrix indiziert werden, entfernt und von nun an nur noch die bisher nicht indizierten verwendet. Nun kann wie gewohnt vorgegangen werden. Anschließend kann die Delauney-Transformation und eine Verfeinerung durchgeführt werden. Die nun gefundene Matrix kann im Hauptmenü unter Datei-> Matrix zu Mehr1. an die bisherigen Matrizen in `<fileroot>_mehr.oma` angehängt werden.

Kochrezept zur Mehrings-Indizierung

Da die Verfeinerung von Matrizen insbesondere im triklinen Kristallsystem immer das Problem hat, daß das Programm leicht Reflexe des anderen Individuums zur Verfeinerung heranzieht und dabei die Orientierung/Metrik in eine falsche Richtung zieht, kann es nötig sein, einen leicht anderen Weg zu gehen:

- Mit Hilfe der gnomonischen Projektion eine der Matrizen finden. Unter Indizierung->Orientierung verfeinern die passenden Delauney Transformation durchführen und **nicht verfeinern!**.
- Datei->Orientierungen->Mehrings Matrizen bearbeiten aufrufen und Reflexe mit dieser Matrix löschen (evtl. Indizierungstoleranz groß machen).
- Erneut mit Hilfe der gnomonischen Projektion die andere Matrix finden, Delauney transformieren und **nicht verfeinern**.
- Nun wieder alle Beugungsobjekte laden und bei Mehrings Matrizen bearbeiten eine der Matrizen auswählen und Reflexe mit dieser Matrix übernehmen anwählen. Nun werden zur Verfeinerung nur diejenigen Reflexe verwendet, die von dieser Matrix auch indiziert werden.

- **Jetzt** die Matrix im gewünschten Kristallsystem verfeinern.
- Anschließend die Aktuelle Matrix hinzufügen (und die ursprüngliche Matrix löschen).
- Beugungsobjekte neu laden und die Prozedur mit der anderen Matrix wiederholen.
- Mehrlings-Matrizen speichern.

2.2.3 Indizierung mit Verschiebungs-Correlation

Die Methode ist in Kap. ?? erklärt. ...

2.2.4 Orientierungssuche

Die Methode ist in Kap. ?? erklärt. ...

Die weitere Behandlung ist von der Wahl der Indizierungs-Methode unabhängig:

- Indizierung-> Delos Umformung klicken und unten links Delauney Transformation auswählen und „Delauney OK“ klicken (siehe Abb. ??)

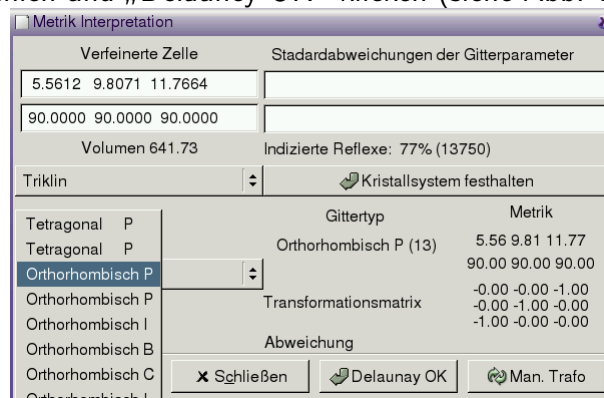


Abbildung 2.6: Delauney Transformationen [?] und Verfeinerung der Gitterparameter

- Nun erscheint oben links die aktuelle Metrik.
- evtl. in geeignetem Kristallsystem verfeinern (oben links das System auswählen und rechts mit „Kristallsystem festhalten“ verfeinern) **ACHTUNG** hexagonal ist nicht getestet).
- Mit „Man. Trafo“ kann die Matrix manuell transformiert werden. Soll z.B. ein Parameter verdoppelt werden oder die Reihenfolge der Aufstellung verändert werden, so kann man dies hiermit tun.
- Datei-> Matrix speichern.

2.3 Kalibrierung

Als `Correction_type` muß *Beam Calibration* eingestellt sein, eine Orientierungsmatrix existieren, die viele Reflexe indiziert und die Peakliste geladen werden.

Indizierung-> Kalibrierung starten. **Achtung:** Es sollten möglichst viele Reflexe verwendet werden (evtl. Indizierung-> I/σ für Index klein machen oder Indizierungstoleranz groß machen (z.B. 0.04 $1/\text{\AA}$) In der Konfiguration kann unter *Simulation*-> Parameter entschieden werden, welche Parameter verfeinert werden sollen..

Alle 10 Zyklen werden die Gitterparameter neu verfeinert. Sind zu wenige Informationen vorhanden, so divergiert die Kalibrierung.

Ist die Kalibrierung nach 500 Zyklen nicht beendet, sollte sie erneut gestartet werden.

Nach erfolgreicher Kalibrierung sollte die gnomonische Projektion der Differenzvektoren scharf sein. **Im Moment die Korrekturmethode wieder auf „STOE Korrektur“ setzen, da die andere Korrektur fehlerhaft zu sein scheint.**

Peaks erneut laden (nur beim Laden werden Korrekturen durchgeführt) und erneut indizieren, da sich die Orientierungsmatrix durch die veränderte Korrektur von ϵ_z drehen muß.

2.4 Interpretation der Beugungsobjekte

- Peaks laden.
- Orientierungsmatrix laden.
- In der Konfiguration *Integration*-> *matrix* feste *Integration*-> *EMS* einstellen und im Hauptprogramm mit *Simulation*-> *simulate on* (siehe Abb. ??) testen.
- *Integration*-> *hkl*-Datei speichern
- Ist eine Datei `<fileroot>.ins` für *shelxl* vorhanden, so wird diese zur Verfeinerung verwendet.

2.4.1 Interpretation von Mehrlings-Daten

Hierzu werden einfach die Individuen in `<fileroot>.mehr.oma` definiert und beim Interpretieren gelesen. Nach Starten im Hauptmenü von *Integration*-> *Mehrlingsanalyse* kommt ein Dialog, welcher im Wesentlichen die Metriken und die Indizierungen der definierten Individuen anzeigt. Der Checkbutton hat noch keine Bedeutung. Durch Druck auf OK wird die Analyse gestartet und eine *Shelxl-hklf5*-Datei geschrieben. In dieser stehen

2.5 Integration mit fester Matrix

Integration-> Full Matrix Integration berechnet aus der Orientierungsmatrix und der effektiven Mosaizität die Position jedes Reflexes und integriert mit einer festen Integrationsfigur. Die Reflexe werden in `<fileroot>_matrix.bgfit.hkl` oder `<fileroot>_matrix_fix_background.hkl` je nach Untergrund-Methode geschrieben.

2.6 Peak-Informationen

Es besteht die Möglichkeit, nach der Darstellung eines Beugungsbildes sich Informationen über die Reflexe anzeigen zu lassen. Hierzu muß an eine Stelle auf dem Bild mit der Maus geklickt werden. Ist eine Peakliste geladen und befindet sich an der Stelle ein integrierter Peak, so wird die Information über diesen Peak in einem Fenster dargestellt (siehe Abb. ??).

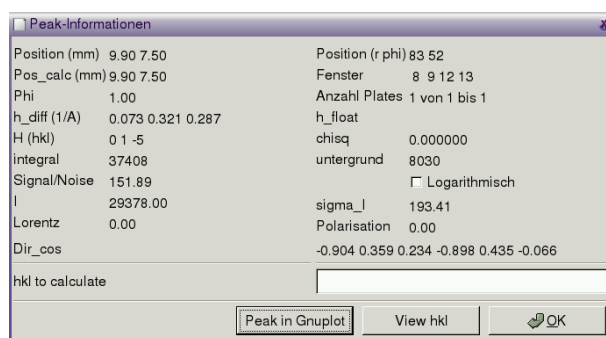


Abbildung 2.7: Informationen über einen Peak.

Ist kein gemessener Peak an dieser Stelle, so wird das Standard-Fenster aus der matrixfesten Integration verwendet, um die Informationen über diese Position darzustellen. Durch Drücken auf den Knopf Peak in gnuplot wird der Peak dreidimensional im externen Programm gnuplot dargestellt (siehe Abb. ??).

Die Darstellung umfaßt die Intensität, den Untergrund und unten die Netto-Intensität. Die Darstellung kann in Echtzeit gedreht werden.

In hkl to calculate kann auf den Platten ein Reflex gesucht werden. Es wird im Hauptfenster ein Kreuz an der berechneten Position dargestellt. Durch Bestätigen mit OK wird das zweite Vorkommen dieses Reflexes gesucht.

2.7 Pulver-Diffraktogramm

Mit Simulation-> Pulverdiffraktogramm werden alle Bilder nach einer Untergrundkorrektur in 2θ -Kanäle addiert und in eine Datei `<fileroot>_powder.dat` geschrieben. Dort stehen der 2θ -Wert und die summierte Intensität (normiert auf die Anzahl der Pixel in jedem 2θ -Kanal (siehe Abb. ??);

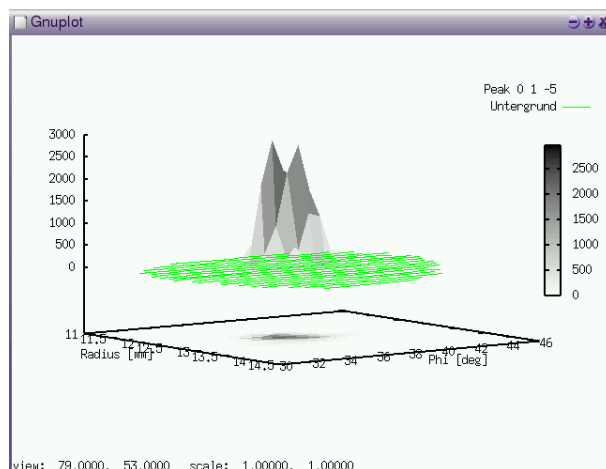


Abbildung 2.8: Darstellung eines Peaks in gnuplot.

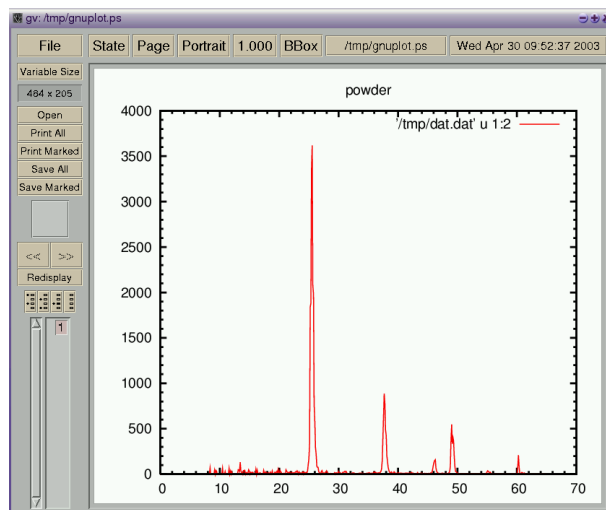


Abbildung 2.9: Simuliertes Pulver-Diffraktogramm

3 Beschreibung der Methoden

3.1 Untergrund-Methode

- Die Beschreibung behandelt ein eindimensionales Profil.

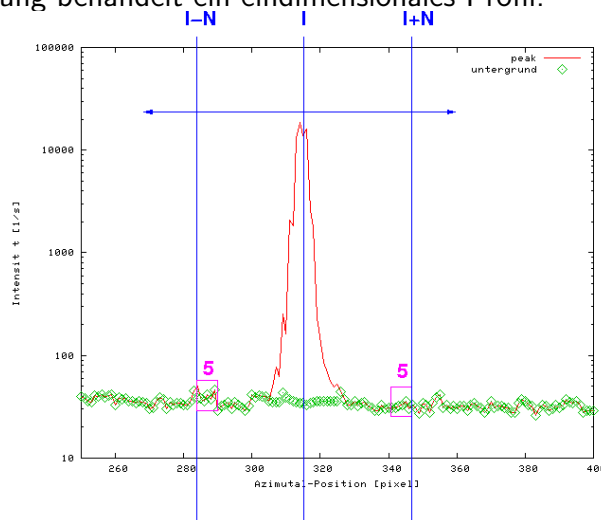


Abbildung 3.1: Bestimmung des Untergrundes an der Stelle i

- Von jeder Stelle i werden jeweils N Punkte links und rechts davon entfernt 5 Punkte gemittelt und das jeweilige $\sigma_{l/r}$ dieser Punkte gemittelt (siehe Abbildung).
- Nun wird die jeweilige Differenz zu der Intensität an der Stelle i gebildet.
- Ist die Differenz auf einer der beiden Seiten größer als $2\sigma_{l/r}$, so liegt i vermutlich im Reflex.
- Auf diese Weise wird an den Stellen, an denen die Intensität an der Stelle i signifikant vom linken oder rechten Mittelwert abweicht, der Wert durch den Mittelwert ersetzt. Überall, wo also in der Mitte signifikant Intensität ist, wird der Reflex weggeschnitten. Es bleibt der Untergrund übrig.
- Diese Operation wird für alle Punkte des Datenbereichs durchgeführt.
- Die gesamte Prozedur wird mehrere Male iteriert.
- Die Position i wird durch den gesamten Reflexbereich geschoben. Am Rand des Bereichs (bei Azimutaldaten nicht vorhanden), wird N entsprechend verkleinert.

- Für zweidimensionale Bilder werden die Daten in Azimutal-Koordinaten transformiert und der Untergrund auf konzentrischen Kreisen eindimensional bestimmt.
- Für eine spätere σ_I -Bestimmung ist es notwendig, immer sowohl die Original-Daten, als auch die Untergrund-Daten im Speicher zu behalten.

3.2 Automatisches Finden der Integrationsfigur

1. **Zusammenhängende Integrationsfigur:** Startend von den Startwerten aus dem Konfigurations-Dialog wird wechselseitig die Figur in vier Richtungen vergrößert bis keine Intensität mehr hinzukommt.
2. **Freie Integrationsfigur:** Startend von der Maximum-Position wird auf einem Azimutalscan die Breite solange vergrößert, bis keine signifikante Intensität mehr zu finden ist. Dieser Vorgang wird nun an den benachbarten Positionen entlang radialer Richtung wiederholt bis auch dort keine signifikante Intensität mehr zu finden ist. Die Integrationsfigur hat also auf jedem Radius-Wert zwei Parameter, die nicht voneinander abhängen.

3.3 Methode der Indizierung mit gnomonischer Projektion

- Aus den Koordinaten der Reflexe auf dem Flächendetektor werden aus dem Abstand, Wellenlänge der Beugungsbedingung die Beugungsvektoren berechnet.
- Nun werden sämtliche Differenzvektoren berechnet und gnomonisch (Zentralprojektion auf Tangentialebene an eine Kugel) projiziert (siehe auch [?]).
- Alle Vektoren, die denselben Index in einer Komponente besitzen, werden im Differenzvektorraum auf eine Ebene (durch den Ursprung) abgebildet.
- Diese Koordinate entartet also in dieser Ebene. Die Richtung dieser Entartung ist eine geeignete Basisrichtung.
- Geraden in dieser Projektion repräsentieren parallele Ebenen mit hoher Differenzvektorfrequenz. Das Kreuzprodukt jeweils zweier Normalenvektoren dieser Ebenenschar ist eine mögliche Basisrichtung des Gitters. Eine Transformation der Reflexe in diese Basis liefert mittels Fourier-Analyse ohne Benutzerintervention die Periodizität in diesen Richtungen.
- Eine Basistransformation der Vektorwolke auf eine normierte Basis in diesen Richtungen liefert nun die Vektorhäufigkeiten entlang der jeweiligen Basisrichtung.
- Die Perioden der Vektorhäufigkeiten liefern die Längen der jeweiligen Basisvektoren.

- Auf dem Bild der gnomonischen Projektion der Differenzvektoren läßt sich erkennen, ob eine Probe verzwillingt ist. Durch geeignete Wahl der Geraden lassen sich die Individuen nacheinander indizieren. Indizierte Reflexe werden aus dem Datensatz entfernt und das Vorgehen mit dem reduzierten Datensatz wiederholt. Auf diese Weise lassen sich im Prinzip auch Proben mit unterschiedlicher Periodizität (mehrphasig) charakterisieren. Bei Individuen, die eine gemeinsame Translation besitzen, treten bei dieser Methode Schwierigkeiten auf (siehe [?]).

3.4 Methode der Indizierung mittels Differenzvektor–Analyse

- Die Methode geht davon aus, daß die kürzesten Differenzvektoren mögliche primitive Gittertranslationen sind.
- Erlaubte Gittertranslationen ergeben ein Maximum in der Verschiebungs–Auto–Korrelation der Vektorwolke.
- Es werden alle Differenzvektoren zwischen den Beugungsvektoren gebildet.
- Die Differenzvektoren werden im Längenintervall, der einem Gitterparameter zwischen 2\AA und 50\AA entspricht, untersucht.
- Alle Vektoren werden mittels Kugelkoordinatenprojektion in Richtungen eingeteilt. Rechts ist die Projektion der Differenzvektor–Häufigkeit dargestellt. Zur Verfeinerung der Richtung wird das Maximum der Projektion im jeweiligen Raumwinkel gesucht.
- In jedem Raumwinkel wird die mittlere, kürzeste Vektorlänge verwendet.
- Die Verschiebungs–Auto–Korrelation der Vektorwolke wird für jeden der Vektoren berechnet.
- Aus 3 nicht koplanaren Vektoren mit großer Korrelation wird eine Basis konstruiert.
- Einkristalldaten können automatisch ohne Benutzerintervention indiziert werden.
- Es werden alle möglichen Basisvektoren gefunden. Aus dem Satz der vorhandenen Basisvektoren müssen nun die verschiedenen Individuen herausgesucht werden. Dies ist auch bei systematischen Verwachsungen möglich, bei denen eine gemeinsame Richtung existiert.

3.5 Methode der Rotations-Verfeinerung

Die Orientierungsmatrix O kann zerlegt werden in einen rotativen Anteil und einen „Metrik“-Anteil. Der Rotative Anteil ist eine Rotationsmatrix um drei Winkel ϕ, χ, ψ (siehe Kap ??).

Durch Formulierung von $\vec{h} = \vec{H} * \vec{O}$, mit $\vec{O} = \vec{R}(\phi, \chi, \psi) \cdot \vec{G}'$ kann nun die Verfeinerung der Orientierungsmatrix bei fester Metrix oder in einem festem Kristallsystem (z.B. monoklin) durchgeführt werden.

Ist die Metrik eines Individuums bekannt (z.B. durch Indizierung mit gnomonischer Projektion), so kann durch Abrastern des Rotationsraumes jedes Vorkommen dieser Metrik gefunden werden.

3.6 Berechnung der Winkel-Position

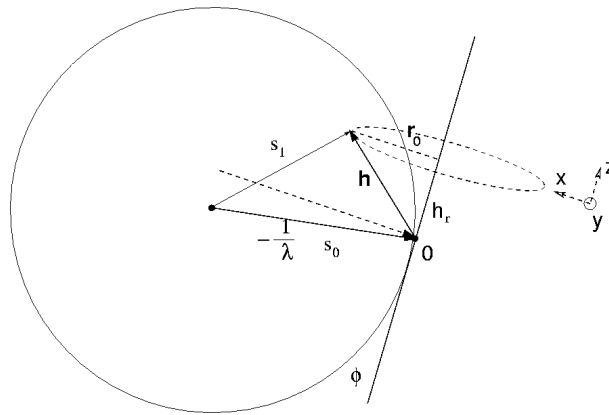


Abbildung 3.2: Ewaldkonstruktion für beliebige Rotationsachse und Primärstrahlrichtung

Für die Berechnung einer Winkel-Position, in der die Beugungsbedingung erfüllt ist, muß die Ewald-Kugel mit einem Kreis geschnitten werden. Hierfür wird eine Basistransformation gemacht, mit der sowohl der Beugungsvektor als auch der einfallende Strahl transformiert wird. Die neue Basis hat einen Vektor in Richtung der Rotationsachse, einen zweiten in Richtung des \vec{h} -Vektors abzüglich der ersten Komponente und einen dritten senkrecht zu den beiden anderen.

$$\begin{aligned}\vec{B}_3 &= \vec{r} \\ \vec{B}_1 &= \vec{h} - \vec{h} \vec{r} \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|} \\ \vec{B}_2 &= \vec{B}_1 \times \vec{B}_3.\end{aligned}$$

Die Vektoren sind zu normieren.

In dieser Basis ist nun $hr := h'_z$ die Projektion des \vec{h} -Vektors auf die Rotationsachse. $r_0 := h'_x$ ist die Länge des \vec{h} -Vektors in der Ebene senkrecht zur Rotationsachse (in der sich die Rotation abspielt).

Der Abgebeugte Strahl \vec{s}_1 soll die Länge $\frac{1}{\lambda}$ haben. Also soll sein:

$$(s_{0x} + h_x)^2 + (s_{0y} + h_y)^2 + (s_{0z} + h_z)^2 = \frac{1}{\lambda^2}$$

mit den Nebenbedingungen:

$$h_z = hr$$

und

$$(h_x^2 + h_y^2) = r_0.$$

Dies läßt sich mit Maple lösen, und man erhält die beiden Wertepaare $(h_{x,1/2}, h_{y,1/2})$ (Die jeweiligen zusammengehörenden Vorzeichen muß man anhand der Länge des abgebeugten Strahls testen.

In [?] wird das Intervall des Drehwinkels für eine endliche experimentelle Auflösung (diese wird **effektive Mosaizität** *EMS* genannt) für den Fall einer Drehachse parallel zur Y-Achse und einem Primärstrahl parallel zur X-Achse berechnet. Angewandt auf unser Koordinatensystem bedeutet dies:

$$\vec{h} = R(\phi) \mathbf{U} \vec{H}$$

Nun ergeben sich die beiden Positionen, bei denen die Beugungsbedingung erfüllt sind (Eingang und Ausgang der Ewald-Kugel), indem man die erweiterte Beugungsbedingung

$$|\vec{h}|^2 + \frac{2h_{x,1}}{\lambda} - \eta_1 < 0 \text{ und } |\vec{h}|^2 + \frac{2h_{x,2}}{\lambda} + \eta_2 > 0$$

mit $\eta_1 = \frac{EMS}{\lambda} \sqrt{h_{x,1}^2 + h_{y,1}^2}$ und $\eta_2 = \frac{EMS}{\lambda} \sqrt{h_{x,2}^2 + h_{y,2}^2}$ beim Eintritt in die Ewald-Kugel und

$$|\vec{h}|^2 + \frac{2h_{x,1}}{\lambda} - \eta_1 > 0 \text{ und } |\vec{h}|^2 + \frac{2h_{x,2}}{\lambda} + \eta_2 < 0$$

beim Austritt aus der Ewald-Kugel überprüft. $h_{x,1}, h_{x,2}$ sind die beiden um die Winkel $\phi_{1,2}$ gedrehten Beugungsvektoren.

Erweitert auf beliebige Rotationsachsen bedeutet dies η ist die Länge des Beugungsvektors abzüglich der Projektion auf die Primärstrahlrichtung $\frac{\vec{s}_0}{|\vec{s}_0|}$.

$$\vec{p}_0 = \lambda \vec{s}_0 \cdot \vec{h} \cdot \vec{s}_0$$

$$\eta = |\vec{h} - \vec{p}_0| \frac{EMS}{\lambda}.$$

Nun läßt sich die Beugungsbedingung allgemeiner formulieren:

$$|\vec{s}_0 + \vec{h}| - \frac{1}{\lambda} = 0$$

oder inklusive der η s

$$|\vec{s}_0 + \vec{h}_1| + \eta_1 - \frac{1}{\lambda} > 0 \text{ und } |\vec{s}_0 + \vec{h}_2| - \eta_2 - \frac{1}{\lambda} < 0$$

3.7 Verfeinerung der Orientierung

Die Orientierungsmatrix \mathbf{O} transformiert den ganzzahligen Vektor \vec{H} aus dem Kristallkoordinatensystem in das Laborkoordinatensystem $\vec{h} = \vec{H}\mathbf{O}$. In der Orientierungsmatrix stehen als Zeilen die reziproken Basisvektoren des Kristalls. Sie enthält die Metrik des Gitters durch $\mathbf{G} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{U}^T$. Bei der Verfeinerung der Orientierungsmatrix will man unter Umständen trennen zwischen der Metrik des Kristalls und der Orientierung. Zum Beispiel kann die Metrik bekanntermaßen kubisch sein. Dann soll der Gitterparameter (nicht die Winkel) und die Orientierung des Kristalls verfeinert werden.

Insbesondere soll bei einer etwaigen Bewegung des Kristalls während der Datensammlung nur die Orientierung und nicht die Metrik verfeinert werden (ein schlecht fixierter Kristall wird nicht während der Datensammlung vom kubischen ins triklin transformieren!).

Bewerkstelligt wird dies durch Trennung der Orientierungsmatrix in einen Metrik-Teil und einen Orientierungs-Teil.

3.7.1 Metrik-Matrix

Die Metrik-Matrix¹ ist eine fiktive Orientierungsmatrix in einer Standardisierten Orientierung (z.B. entlang den Basisvektoren des Laborkoordinatensystems). Sie hat so viele von 0 verschiedene Komponenten, wie der Metrik-Tensor ($\mathbf{G} = \mathbf{O}^T \mathbf{O}$) von 0 verschiedene Komponenten hat. Dieser hat im Triklinen 6 freie Parameter

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_1 & g_2 & g_3 \\ 0 & g_4 & g_5 \\ 0 & 0 & g_6 \end{pmatrix}.$$

In speziellen Kristallsystemen sind nun einige Parameter 0 oder hängen von anderen ab. Im Tetragonalen ist

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_1 & 0 \\ 0 & 0 & g_6 \end{pmatrix}.$$

Im Monoklinen

$$\mathbf{G}' = \begin{pmatrix} |\vec{a}^*| & 0 & 0 \\ 0 & |\vec{b}^*| & 0 \\ -|\vec{c}^*| * \sin(90 - \beta) & 0 & |\vec{c}^*| * \cos(90 - \beta) \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

Am schwierigsten ist der Fall im Triklinen, da hier eine Matrix erzeugt werden muß, die die korrekte Metrik hat, aber auf Dreiecksform gebracht ist.

Es seien a, b, c die Längen der (direkten) Basisvektoren und α, β, γ die Winkel zwischen ihnen.

Es wird der Basisvektor \vec{a} parallel zur X-Achse des Laborkoordinatensystems definiert

¹Diese ist **nicht** identisch mit dem Metrik-Tensor, auch wenn sie dieselben Informationen enthält.

$$\vec{a} := \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

\vec{b} soll in der X-Y-Ebene liegen

$$\vec{b} := \begin{pmatrix} b \cos(\gamma) \\ b \sin(\gamma) \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Da $\vec{a}\vec{c} = |\vec{a}||\vec{c}| \cos(\beta)$ ist, da $a_y = a_z = 0$, gilt $c_x = |\vec{c}| \cos(\beta)$. Analog folgt aus $\vec{b}\vec{c} = |\vec{b}||\vec{c}| \cos(\alpha)$ und damit $b_y c_x = bc \cos(\alpha) - b_x c_x$. c_z wird aus der Länge von \vec{c} bestimmt. Also ist

$$\vec{b} := \begin{pmatrix} c \cos(\alpha) \\ \frac{1}{b_x}(bc \cos(\alpha) - b_x c_x) \\ \sqrt{c^2 - c_x^2 - c_y^2} \end{pmatrix}.$$

Dies ist die direkte Orientierungsmatrix \mathbf{D} . Die reziproke erhält man mit

$$\mathbf{D}^T(\mathbf{D}\mathbf{D}^T)^{-1} = \mathbf{O}^T$$

Nun können Nebenbedingungen für die einzelnen Kristallsysteme definiert werden.

3.7.2 Orientierungs-Teil

Die Metrik-Matrix muß nun noch durch eine Rotation² so gedreht werden, daß diese mit der Orientierungsmatrix zur Deckung kommt.

$$\mathbf{U} = \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}(\phi, \chi, \psi)$$

Zunächst wird die Transformationsmatrix \mathbf{R} bestimmt mit

$$\mathbf{R} = \mathbf{g}^{-1}\mathbf{U}.$$

Die Matrix ist eine Hintereinanderausführung von drei Drehungen um ϕ, χ, ψ , deren Matrizen folgendermaßen aussehen:

$$\mathbf{R}(\phi) = \begin{pmatrix} \cos \phi & 0 & \sin \phi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \phi & 0 & \cos \phi \end{pmatrix}$$

²Eventuell muß die Orientierungsmatrix invertiert werden, wenn sie sich nicht durch eine reine Rotation aus der Metrik-Matrix erhalten läßt. Auskunft darüber gibt die Determinante der Transformationsmatrix.

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

$$\mathbf{R}(\psi) = \begin{pmatrix} \cos \psi & 0 & \sin \psi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \psi & 0 & \cos \psi \end{pmatrix}$$

Es ist $\mathbf{R}(\phi, \chi, \psi) = \mathbf{R}(\psi) \cdot \mathbf{R}(\chi) \cdot \mathbf{R}(\phi)$ also ist

$$\mathbf{R}(\phi, \chi, \psi) = \begin{pmatrix} \cos(\psi) * \cos(\phi) - \sin(\psi) * \cos(\chi) * \sin(\phi) & \sin(\psi) * \sin(\chi) & \cos(\psi) * \sin(\phi) + \sin(\psi) * \cos(\chi) * \cos(\phi) \\ \sin(\chi) * \sin(\phi) & \cos(\chi) & -\sin(\chi) * \cos(\phi) \\ -\sin(\psi) * \cos(\phi) - \cos(\psi) * \cos(\chi) * \sin(\phi) & \cos(\psi) * \sin(\chi) & -\sin(\psi) * \sin(\phi) + \cos(\psi) * \cos(\chi) * \cos(\phi) \end{pmatrix}.$$

Die Winkel ergeben sich nun durch Komponentenvergleich. Aus R_5 folgt $\chi = \pm \arccos(R_5)$, aus der zweiten Zeile folgt $\phi = \arctan(R_4/R_6)$ (oder $+180^\circ$) und $\psi = \arctan(R_2/R_8)$ (oder $+180^\circ$). Das richtige Lösungstripel läßt sich leicht erhalten.

Nun ist also die Orientierungsmatrix zerlegt in einen Metrik- und einen Orientierungs-Teil, und diese können nun separat voneinander verfeinert werden.

Nun werden die indizierten Beugungsvektoren, welche aus den Positionen auf der Platte erhalten wurden an die berechneten verfeinert

$$h_{i,calc} = \vec{H}_i \mathbf{g} \mathbf{R}$$

Diese Verfeinerung hat im triklinen 9 Parameter (3 Orientierungs- und 6 Metrik-Parameter), im Kubischen nur 4 (3 Orientierungs- und 1 Gitterparameter). Auf diese Weise können Gitterparameter in einem festen Kristallsystem verfeinert werden.

3.8 Kalibrierung

Bei der Verfeinerung der Kalibrierung werden als Beobachtungsgrößen die Positionen auf der Platte in mm behandelt.

Als Kalibrierparameter werden verwendet

- der Abstand D
- Rotation des Primärstrahls um die Y-Achse $r_p(\psi)$
- Rotation des Primärstrahls um die Z-Achse $r_p(\omega)$
- Rotation der Rotationsachse um die X-Achse $r_r(\chi)$
- Rotation der Rotationsachse um die Y-Achse $r_r(\psi)$
- Ursprungsverschiebung auf der Platte (2 Richtungen) $origin_{1,2}$

Ferner sind als Parameter die Metrik- und Orientierungs-Parameter aus ?? möglich.

3.9 Sigmas

Experimentell ermittelt man die integrale Intensität durch Summation über den Reflexbereich, abzüglich des Untergrundes. Letzterer wird für Scans mit einem Punktdetektor aus den Flanken des Reflexes ermittelt, für Flächenzähler aus den Pixeln in der Umgebung des Reflexes. Wenn n_p die Zahl der Schritte oder Pixel im Reflex und n_b die Zahl der Schritte oder Pixel im Untergrund ist, dann gilt für die integrale Intensität I_{obs} und ihre Varianz $\sigma^2(I_{obs})$:

$$I_{obs} = I_p - \frac{n_p}{n_b} I_b,$$

$$\sigma_{ct}^2 = I_p + \left(\frac{n_p}{n_b}\right)^2 I_b.$$

Der Fehler enthält nur den Beitrag aus der Zählstatistik („Poisson-Statistik“). Für schwache Reflexe macht er den wesentlichen Anteil des Gesamtfehlers aus. Besonders für starke Reflexe, für die $\sigma(I)$ durch Erhöhung der Meßzeit prinzipiell beliebig klein gemacht werden kann, ist er nur einer von vielen Beiträge zum Meßfehler:

$$\sigma^2 = \sigma_{ct}^2 + \sum_i \sigma_i^2,$$

wobei σ_{ct} der Beitrag aus der Zählstatistik, σ_i der Beitrag der i -ten Fehlerquelle ist. Macht man nun die plausible Annahme, daß Meßfehler proportional zur integralen Intensität sind, dann gilt:

$$\sum_i \sigma_i^2 = \sum_i (p_i \cdot I_{obs})^2 = p^2 \cdot I_{obs}^2,$$

mit $p^2 = \sum p_i^2$. Daher hat der Meßfehler die Form

$$\sigma^2 = \sigma_{ct}^2 + p^2 \cdot I_{obs}^2.$$

Der Parameter p ist typisch für ein gegebenes Diffraktometer und die gewählten Datensammlungsparameter. Sofern der Kristall von guter Qualität ist, also selber keinen signifikanten Beitrag zum Fehler liefert, ist dieser Parameter für eine gegebene Apparatur konstant, weshalb er auch als „Diffraktometerkonstante“ bezeichnet wird. Übliche Werte dieser Diffraktometerkonstanten liegen bei 0,02, ..., 0,04. Die Bedeutung von p ist recht einfach: kein Reflex kann besser als auf $100 \cdot p$ % gemessen werden. Für die starken Reflexe macht der Beitrag des zweiten Terms der letzten Gleichung praktisch den gesamten Fehler aus.

Diese für Einkristalldiffraktometer mit Punktzähler inzwischen allgemein akzeptierte Vorgehensweise (obiges Gewichtssystem ist z.B. Standard in SHELX) läßt sich ohne weiteres auf Daten von Flächendetektoren übertragen. Das Auslesen erfolgt über einen Photomultiplier und unterliegt deshalb der Poisson-Statistik. Weitere Fehlereinflüsse sind gegebenenfalls ortsabhängig, so daß man es nicht mehr mit einer einzigen Konstanten

p zu tun hat. Vielmehr wird es einen konstanten und einen mit dem Ort variierenden Beitrag zur „Diffraktometerkonstanten“ geben:

$$p^2 = p_o^2 + p^2(x, y, z).$$

Wie der variable Anteil aussieht, das gilt es eben herauszufinden. Das ist durchaus möglich, wenn man wiederholte Messungen ein und desselben Reflexes oder die Intensität symmetrisch äquivalenter Reflexe miteinander vergleicht. Aus der Streuung um den Mittelwert kann man die tatsächliche Varianz $\sigma_{av}^2(I)$ der Einzelmessung erhalten und sie mit der Varianz $\sigma_{ct}^2(I)$ aus der Poisson-Statistik vergleichen. Aus ihrer Differenz erhält man einen Schätzwert für p :

$$p^2 \approx \frac{\sigma_{av}^2 - \sigma_{ct}^2}{I_{obs}^2}.$$

Mittelung über genügend äquivalente Reflexe gibt dann einen plausiblen Wert für p . Sofern p — wie man für einen Flächenzähler erwarten kann — ortsabhängig ist, muß man diese Bestimmung halt in Abhängigkeit vom Ort durchführen.

Zu Beginn ist das sicher ein aufwendiges Programm; wenn man aber einmal die „Diffraktometerkonstante“ (ggf. ortsabhängig) kennt, dann kann man in Zukunft diesen Wert auch für weitere Messungen verwenden. Sollte für eine Messung einmal p deutlich größer sein als normal üblich, dann deutet das auf Probleme mit der Messung hin; in der Regel liegt es an der unzureichenden Probenqualität.

Literaturverzeichnis

- [1] Stoe, RECIPE, Indizierungsprogramm
- [2] H. Zimmermann, H. Burzlaff, **Z. Kristallogr.** **170** (1985), S. 241-246.
- [3] G.M. Sheldrick, SHELXL-97 (1997), Kristallographisches Verfeinerungsprogramm.
- [4] M.G. Rossmann **J. Appl. Cryst** **12** (1979), S. 225-238
- [5] W. Kabsch, Automatic Processing of Rotation Diffraction Data from Crystals of Internally Unknown Symmetry and Cell Constants, **J. Appl. Cryst.** **26** (1993), S. 795-800