

Teil II

Experimenteller Aufbau

Kapitel 5

Motivation

Die experimentelle Bestimmung der Elektronendichte mittels Röntgenbeugung stellt im Gegensatz zur reinen Strukturbestimmung immer noch eine Herausforderung dar. Da für eine erfolgreiche Studie die Effekte der thermischen Bewegungen von Elektronendeformationen getrennt werden müssen, ist ein hochaufgelöstes Experiment bei möglichst tiefen Temperaturen essentiell. Die Anzahl der zu messenden Reflexe ist sehr hoch, da diese mit der Auflösung ansteigt. Zudem sollten die symmetrieäquivalenten Reflexe mehrfach gemessen werden, um eine hohe Genauigkeit der gemessenen Intensitäten zu erreichen. Damit waren diese Experimente bis in die 90er Jahre hinein extrem aufwendig, da jeder Reflex ohne Flächendetektion einzeln gemessen werden mußte.

Durch die Verwendung von Flächendetektoren wurde vor allem der zeitliche Aufwand stark reduziert, so daß in den letzten Jahren fast ausschließlich CCD-Flächendetektion zur experimentellen Elektronendichtebestimmung verwendet wurde. Auch die Verwendung von Imaging-Plates, die eine andere Technik zur flächenhaften Detektion benutzen, ermöglichen eine deutliche Meßzeitverkürzung, sind aber bisher nur selten für hochaufgelöste Experimente verwendet worden. Dadurch wurden viel mehr Messungen möglich, da eine Messung statt 2-3 Monate, was bei sequentieller Messung normal war, nur noch 3-14 Tage dauert. Durch Verwendung von Synchrotronstrahlung kann diese Meßzeit nochmals auf unter einen Tag reduziert werden [1].

Die Meßzeitverkürzung ist dabei speziell für zeitlich limitierte Strahlungsquellen, wie z.B. Synchrotronquellen, wichtig. Außerdem vereinfachen kurze Meßzeiten die Garantie von konstanten experimentellen Bedingungen. Auch die Gefahr von Strahlenschäden an den Kristallen wird dadurch deutlich verringert.

Da die genaue Entfaltung von thermischer Bewegung und Deformationselektronendichte ein entscheidender Teil der Ladungsdichtebestimmung ist, sollte eine Ladungsdichtemessung bei möglichst tiefen Temperaturen stattfinden. Durch die Verringerung der thermischen Bewegung, erreicht man auch ein besseres Signal/Untergrundverhältnis besonders für Hochwinkeldaten. So ist, unabhängig von der möglichen Meßzeit, eine Ladungsdichtebestimmung mit einer nötigen Auflösung von $\sin(\theta/\lambda) \geq 1.1\text{\AA}$ für organische Substanzen selbst bei sehr guter Kristallqualität erst ab Temperaturen unter 150K möglich. Eine weitere Reduzierung bis hin zu 20K bietet aber deutliche Vorteile, wie in Kapitel 7 noch detailliert beschrieben wird. Die Realisierung von langzeitstabilen

Tiefemperaturbedingungen ist prinzipiell auf zwei Wegen möglich:

1. Verwendung einer offenen Gasstromkühlung: Diese Variante stellt eine sehr einfach zu handhabende Möglichkeit dar, die außerdem noch äußerst flexibel bei der Einstellung von Temperatur und Abkühlgeschwindigkeit ist. Bei Verwendung von flüssigem Stickstoff kann man damit bis zu 100K alle Temperaturen realisieren. Unterhalb dieser Temperatur bietet sich nur die Verwendung von flüssigem Helium an. Die dabei anfallenden Kosten sind allerdings erheblich, so daß diese Variante für ein Laborgerät nicht zum Dauerbetrieb geeignet erscheint. Desweiteren können Vereisungsprobleme speziell im niedrigen Temperaturbereich auftreten.

2. Verwendung von geschlossenen Kryostaten: Hierbei erfolgt die Kühlung ausschließlich über Wärmeleitung, was einige technische Voraussetzungen erfordert. Die Kühlung kann durch einen Kompressor mittels Joule-Thomson-Effekt gewährleistet werden. Anstelle einer üblichen Kühlflüssigkeit verwendet man hierbei meistens Helium im Kühlkreislauf, was besondere Anforderungen an die Dichtungen stellt, aber bei geringem laufendem Kostenaufwand Temperaturen bis hin zu 8K ermöglicht. Um solch tiefe Temperaturen stabilisieren zu können, muß der Kristall von der Umgebung mit einem Vakuum isoliert werden, was aber auch eine Vereisung des Kristalls weitestgehend verhindert. Durch diese Faktoren schränkt sich die Flexibilität der Kühlung erheblich ein und der zeitliche Aufwand bis zum Erreichen der Meßtemperatur steigt auf 2-10 Stunden an. Für lange Meßzeiten ist eine lange Evakuierung des Systems ratsam. Diese Kryostaten benötigen aber aufgrund ihres Gewichtes und der Größe meist spezielle Diffraktometerkonstruktionen.

Da die Meßzeiten für eine Ladungsdichtebestimmung recht lang und tiefe Temperaturen generell von Vorteil sind, sollte eine geschlossene Kühlung für den Aufbau eines CCD-Meßplatzes verwendet werden, die hochaufgelöste Messungen um 20K ermöglichen sollte.