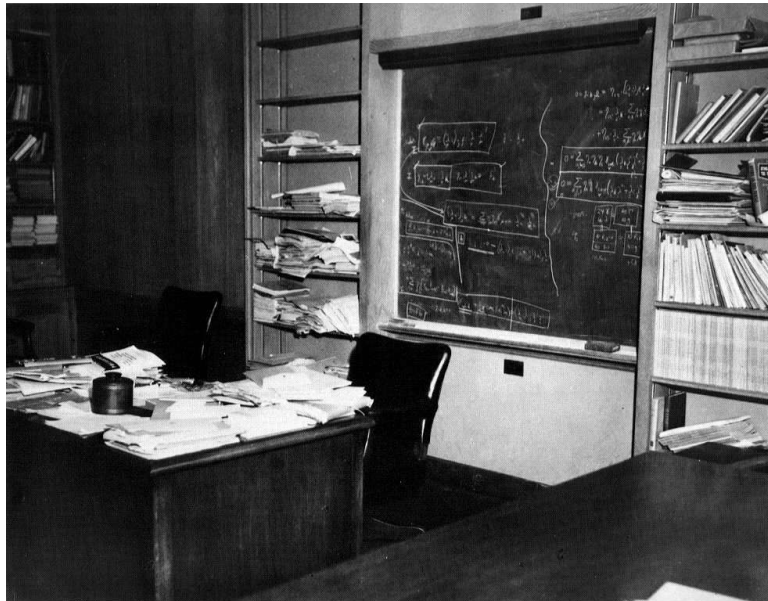


19.Juni 2005

Strukturbestimmung

Gruppe 36

Simon Honc shonc@web.de	Christian Hütter christian.huetter@gmx.de
-----------------------------------	---



I. Theoretische Grundlagen

1. Struktur idealer Kristalle

Generell kann man bei Kristallen vom äußeren Aufbau auf die atomare Struktur schließen. Dies liegt an der Periodizität des so genannten Translationsgitters, bestehend aus einem Punktgitter mit zugehörigen Parallelepipeden, die raumfüllend angeordnet sind, und einer Basis, die jedem Gitterpunkt zugeordnet ist.

Für die systematische Beschreibung ist es von Nöten Symmetrieeoperationen zu finden, mit denen der Kristall in sich selbst übergeführt werden kann. Dabei unterscheidet man zwischen Translationssymmetrie, Spiegelung, Drehung, Inversion und Drehinversion.

Bei der Translationssymmetrie muss die Umgebung eines beliebigen Punktes \vec{r} nach der Verschiebung um einen Gittervektor (Translationsvektor) \vec{R} identisch sein.

$$\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

Dabei spannen die Basisvektoren $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ das erwähnte Punktgitter auf.

Das Gitter wird dadurch jedoch nicht eindeutig definiert. Man unterscheidet deshalb zusätzlich wie die Basisvektoren angeordnet sind und wie viele Struktureinheiten, also Gitterpunkte, darin enthalten sind.

Ist genau ein Gitterpunkt enthalten spricht man von einer primitiven Elementarzelle, ansonsten bezeichnet man diese als nicht-primitiv.

Beispiele für primitive Elementarzellen:

a) kubisch primitive Elementarzelle

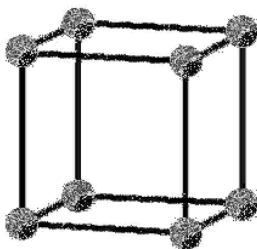


Abbildung 1: kubisch primitive Elementarzelle

- ein Bezugspunkt pro Elementarzelle
- sechs nächste Nachbarn mit Abstand a
- 12 übernächste Nachbarn mit Abstand $a\sqrt{2}$

Packungsverhältnis: 0,524

Existieren in der Natur nicht mit ein-atomiger Basis.
Zwei-atomige Basis: „CsCl-Struktur“

b) Wigner-Seitz-Zelle



Abbildung 2: Wigner-Seitz-Zelle

Die Wigner-Seitz-Zelle ist so konstruiert, dass alle Orte enthalten sind, die einem ausgewählten Gitterpunkt am nächsten liegen.

In der nebenstehenden Abbildung ist eine Wigner-Seitz-Zelle auf ein bcc-Gitter um den Gitterpunkt im Mittelpunkt des Würfels konstruiert

Beispiele für nicht-primitive Elementarzellen:

c) kubisch raumzentrierte Elementarzelle, bcc

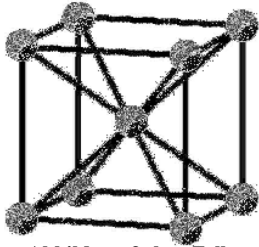


Abbildung 3: bcc-Zelle

Die bcc-Zelle besteht aus zwei Bezugspunkten bei $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Diese besitzen

- 8 nächste Nachbarn mit Abstand $\frac{a}{2}\sqrt{3}$
- 6 übernächste Nachbarn mit Abstand a

Packungsverhältnis: 0,68

Es existiert eine ein-atomige Basis, z.B. bei Alkali-Elementen

Dem bcc-Gitter kann eine rhomboedrische primitive Elementarzelle mit einem Innenwinkel von 109° zugeordnet werden.

d) kubisch flächenzentrierte Elementarzelle, fcc

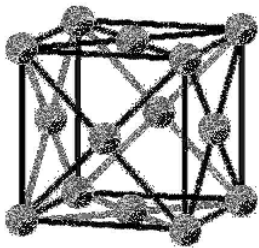


Abbildung 4: fcc-Zelle

Die fcc-Zelle besteht aus vier Bezugspunkten bei $(0,0,0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. Diese besitzen

- 12 nächste Nachbarn mit Abstand $\frac{a}{2}\sqrt{2}$
- 6 übernächste Nachbarn mit Abstand a

Packungsverhältnis: 0,34

Es existiert eine ein-atomige Basis, z.B. bei Edelgasen, Kupfer oder Gold

Besonders von Bedeutung ist jedoch die zwei-atomige Basis:

„NaCl-Struktur“: verschiedene Atome/Ionen bei $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

„Diamant-Struktur“: Atome bei $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

„Zinkblende-Struktur“: verschiedene Atome/Ionen bei $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

Dem fcc-Gitter kann eine rhomboedrische primitive Elementarzelle mit einem Innenwinkel von 60° zugeordnet werden.

e) hexagonal dichteste Kristallpackung, hcp

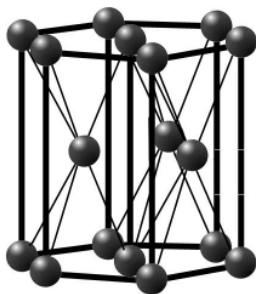


Abbildung 5: hcp-Zelle

Die hcp-Zelle besteht aus zwei Bezugspunkten bei $(0,0,0)$ und $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$.

Bei dieser Anordnung von Kugeln ist der Zwischenraum, wie beim fcc-Gitter minimal. Der Unterschied besteht in der Anordnung der von der hexagonalen Struktur aufgespannten Ebenen. Während hier eine Translation parallel der Normalen nach zwei Ebenenabständen wieder identisch ist, müssen beim fcc-Gitter drei Ebenenabstände überwunden werden.

Zusammengefasst lassen sich die Kristallstrukturen in sieben Kristallsysteme einteilen, bei denen man nach einer möglichst hohen Zähligkeit von Drehungen und Drehinversionen sucht. Sie werden genauer noch in 11 Lauegruppen eingeteilt.

Weiter lassen sich 14 Bravaisgitter finden, die durch Betrachtung aller möglichen Symmetrien im dreidimensionalen durch den bereits erwähnten Gittervektor aufgespannt werden können. Mit den 32 Punktgruppen bzw. Kristallklassen wird die Symmetrie des Festkörpers beschrieben und führt letztendlich zu 230 kristallographischen Raumgruppen, in die jeder kristalline Festkörper unterschieden werden kann.

2. Röntgenstrahlung

Unter Röntgenstrahlung versteht man elektromagnetische Wellen mit Energien im Bereich von 100eV bis 250eV. Das entspricht einer Wellenlänge von 0,1pm bis 10nm. Zur Erzeugung von Röntgenstrahlung gibt es folgende Methoden:

a) Röntgenröhre

Bei der Röntgenröhre wird Bremsstrahlung und charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt. Bremsstrahlung entsteht durch Beschleunigung von Ladung. Hier werden freie Elektronen die in einer Heizspirale erzeugt wurden auf ein Metall geschossen. Wenn sie dort auf ein Atom treffen können sie Elektronen aus der Schale ausschlagen und werden dadurch stark abgebremst. Im

kontinuierlichen Spektrum der Bremsstrahlung befinden sich auch hoch energetische Röntgenstrahlen.

Wenn die Atomschalen wieder aufgefüllt werden, strahlt das Atom eine charakteristische Strahlung aus. Bei geeigneten Materialien, wie in der Röntgenröhre z.B. Metallen, werden wiederum Röntgenstrahlen emittiert.

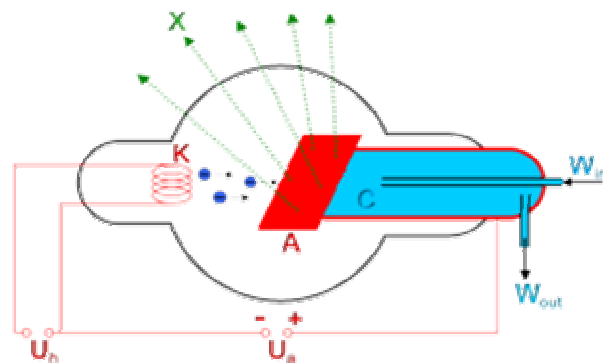


Abbildung 6: Röntgenröhre

b) Synchrotron

Ein Synchrotron ist ein Teilchenbeschleuniger, bei dem Elektronen in einem Vakuum mit Hilfe eines externen Magnetfeldes auf einer Kreisbahn gehalten werden. Zur Erzeugung von Röntgenstrahlung, werden die Elektronen in einem Speicherring auf relativistische Geschwindigkeiten gebracht. Die Ablenkung der Teilchen, damit sie auf der Kreisbahn gehalten werden können entspricht ja einer Beschleunigung senkrecht zu ihrer Ausbreitungsrichtung. Wenn die Elektronen hochenergetisch genug sind, wird Röntgenstrahlung emittiert.

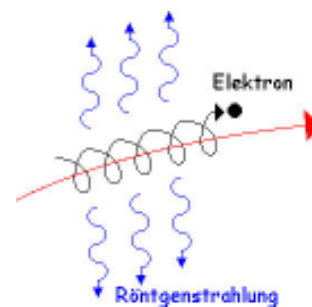


Abbildung 7:
Synchrotronstrahlung

3. Beugung am Kristallgitter

Um die Streuung am Kristallgitter verstehen zu können, stellt man sich vor, dass die Atome im Gitter zum Schwingen angeregt werden. Durch die spezielle Struktur gibt es dabei ausgezeichnete Richtungen und Frequenzen, die typisch für die unterschiedlichen Festkörper sind und damit die Struktur der Kristalle beschreibbar machen.

Betrachten wir also nun einen Kristall an dem Röntgenstrahlen gestreut werden. Mit der Annahme, dass der Kristall eine symmetrische Struktur aufweist, müssten zwei Strahlen, über einen einfachen Zusammenhang miteinander interferieren. Diesen Zusammenhang beschreiben die Laue-Gleichungen.

$$\vec{a}_1(\vec{s} - \vec{s}_0) = h_1 \lambda$$

$$\vec{a}_2(\vec{s} - \vec{s}_0) = h_2 \lambda$$

$$\vec{a}_3(\vec{s} - \vec{s}_0) = h_3 \lambda$$

Wobei \vec{s}_0 der Einheitsvektor des einfallenden Strahls ist, \vec{s} der des gebeugte Strahl und \vec{a}_i der Abstand zweier Gitterpunkte deren Interferenz beobachtet wird. h_i ist eine beliebige ganze Zahl und λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlen.

Daraus lässt sich folgende Gleichung ableiten:

$$(\vec{s} - \vec{s}_0) = \frac{\lambda}{2\pi} (h_1 \vec{a}_1^{-1} + h_2 \vec{a}_2^{-1} + h_3 \vec{a}_3^{-1}) = \frac{\lambda}{2\pi} \vec{G}$$

Vergleicht man diese mit dem Vektor des reziproken Raums $\vec{g} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$, der ja senkrecht auf die Netzebenen steht, ergibt sich:

$$2 \sin \vartheta = (\vec{s} - \vec{s}_0) = \frac{\lambda}{2\pi} \vec{G} = \frac{\lambda n}{2\pi} \vec{g}$$

Dabei wurde n als größter gemeinsamer ganzzahliger Teiler herausgezogen. (h,k,l) sind die Millerschen-Indizes. Mit ihnen werden Kristallebenen und -richtungen eindeutig beschrieben. So lässt sich aus ihnen z.B. auch der Abstand d_{hkl} zweier Netzebenen berechnen:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{g}|}$$

Damit lässt sich die Braggsche-Reflexionsbedingung herleiten:

$$2d_{hkl} \sin \vartheta = n \cdot \lambda$$

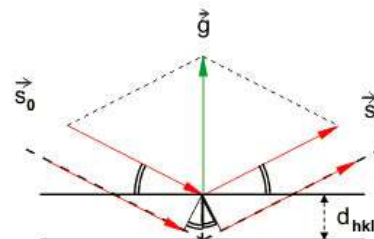


Abbildung 8: Braggreflexion

Die Laue-Gleichungen kann man durch die Einführung der Wellenzahlvektoren \vec{k} und \vec{k}_0 wie folgt darstellen:

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) = \vec{G}$$

Dafür liefert die Ewaldkonstruktion eine anschauliche Auswahlregel, für die Streuung der Photonen am Kristallgitter.

Es wird beliebig ein Kreis mit Radius der Wellenzahlvektoren in die reziproken Gitterebene eingezeichnet. Wenn ein Mittelpunkt des Kreises existiert, so dass zwei Gitterpunkte auf dem Kreisrand liegen, kann ein Photon im zugehörigen Winkel gestreut werden.

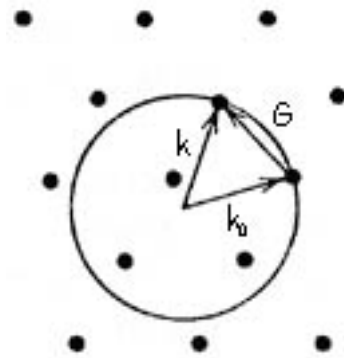


Abbildung 9: Ewaldkonstruktion

Um experimentell diese Beugungsbilder zu finden unterscheidet man zwischen drei Verfahren:

a) Laue-Verfahren

Hier wird ein Einkristall mit einem kontinuierlichem Spektrum bestrahlt. Alle möglichen Wellenzahlvektoren die im Spektrum vorhanden sind werden gestreut. So kann insbesondere die Symmetrie des Kristalls bestimmt werden. Zur Strukturbestimmung ist dieses Verfahren nicht geeignet, zumindest aber zur ersten Orientierung.

b) Drehkristallverfahren

Hier wird ein Einkristall monochromatischer Strahlung ausgesetzt. Der sich auf einem Drehtisch befindliche Kristall wird um eine Achse bewegt und bewirkt somit, das Röntgenstrahlen zu bestimmten Zeitpunkten gestreut werden. Da die Strahlen aber nur in kurzen Zeitintervallen das erwünschte Beugungsbild zeigen, ist bei diesem Verfahren das größte Problem ausreichend Intensität auf die Photoplatte zu bekommen.

c) Pulvermethode, Debye-Scherrer-Verfahren

Hier wird ein Pulver, also ein feinkörniger Polykristall, monochromatisch bestrahlt. Da alle Kriställchen unterschiedlich angeordnet sind, können alle möglichen Beugungsmuster auftreten. Diese Methode ist sehr günstig zur Strukturbestimmung, da zu jeder Zeit alle Beugungsbilder auftreten und so intensiv genug sind um detektiert oder auf Photopapier aufgenommen werden zu können.

4. Strukturfaktor

Wie schon in der Beschreibung unterschiedlicher Verfahren zur Strukturbestimmung erwähnt, spielen die Intensitäten eine große Rolle. Bisher wurden jedoch nur die Richtungen der gebeugten Röntgenstrahlen diskutiert.

Betrachtet man wie oben den Gangunterschied eines gebeugten Strahls zu einem im Abstand r befindlichen zweiten Strahls, so lässt sich leicht der Phasenunterschied bestimmen:

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}$$

Mit der Elektronenzahldichte $n(\vec{r})$ des Kristalls lässt sich dann der Strukturfaktor definieren, der Proportional zur Amplitude der elektrischen Feldstärke ist:

$$F_{hkl} = \int_{V_z} n(\vec{r}) \cdot e^{i\varphi(\vec{r})} dV = \int_{V_z} n(\vec{r}) \cdot e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}} dV = \int_{V_z} n(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} dV$$

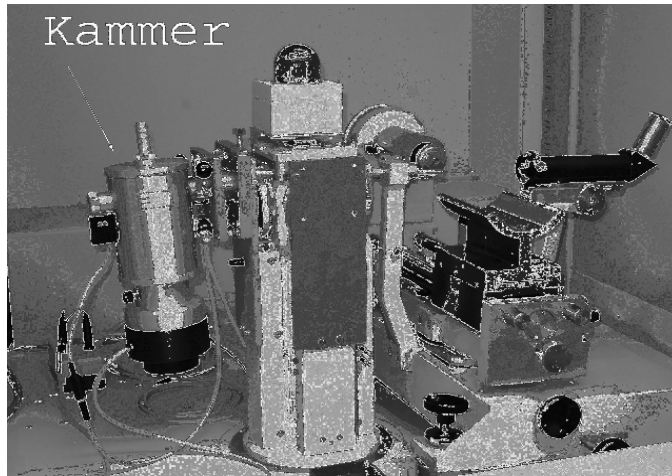
II. Durchführung des Versuchs

Wir erhielten eine Probe von KBr, welche wir mit einem Stößel zu einem feinem Pulver verarbeiteten. Den pulverisierten Kristall klebten wir mit Vaseline an eine dünne Glasfaser. Diese spannten wir in einen Probenhalter mit Goniometerkopf und richteten die Glasfaser so aus, dass diese bei Drehung möglichst parallel zur Drehachse verweilte. Dies diente dazu, dass der Röntgenstrahl später möglichst zentral auf die Probe treffen sollte. Anschließend legten wir in einer Dunkelkammer den Film in die Kammer der Debye-Scherrer Kamera. Den Film lochten wir nach der Straumanis-Technik. D.h. der Film wurde zweimal in einem Abstand von 90mm gelocht. Dies ermöglicht ein späteres Schrumpfen des Filmes messbar zu machen. Tatsächlich ergab sich später bei der Auswertung eine „Schrumpfung“ von 0,37 Prozent. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass dies nicht durch tatsächliches schrumpfen des Filmes hervorgerufen wurde. Es wurde uns gesagt, dass dieser Film nicht durch das Entwickeln merklich schrumpfen würde. Wahrscheinlicher ist das die 0,37 Prozent durch die Dicke des Films hervorgerufen wurde. Durch einen relativ dicken Film wird der effektive Radius in der Kammer der Debye-Scherrer Kamera kleiner, was zur folge hat, dass 1 Grad des Winkels 2θ nicht mehr genau 1mm entspricht. Dennoch ist der Effekt der gleiche, als wenn der Film tatsächlich geschrumpft wäre.

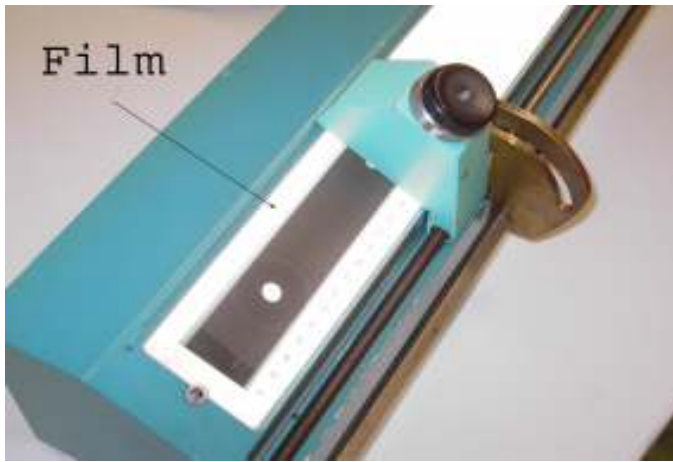
In der Auswertetabelle wurden die 0,37 Prozent in der Spalte 2θ berücksichtigt.

Nach Einsetzen des Filmes und der Probe wurde die Kammer auf einen vorjustierten Röhrenhaubenadabter aufgesetzt.

Nun wurde die Probe 1 Stunde lang einer Röntgenstrahlung von 1.5418 \AA Wellenlänge ausgesetzt.



Nach einer Stunde „Belichtungszeit“ gingen wir wieder in die Dunkelkammer um den Film zu entwickeln.
Jetzt musste der Film nur noch ausgemessen werden.



III. Auswertung und Fehlerbetrachtung

Formeleinheiten:

Hier wollen wir die Zahl Z der Formeleinheiten in der Elementarzelle bestimmen.

$$\text{Aus } d_m = \frac{Z \cdot M}{V \cdot N_A} \text{ folgt: } Z = \frac{d_m \cdot N_A \cdot V}{M},$$

$d_m =$	Dichte (in g/cm^3)	:	$d_m = 2,75 \text{ g/cm}^3$
$M =$	Massenzahl einer Formeleinheit (hier: KBr):	:	$M_{\text{KBr}} = 39,10 + 79,90$
$V =$	Volumen einer Elementarzelle in \AA^3	:	$V = 2,788 \cdot 10^{-28}$
$N_A =$	Avogadro Zahl ($0.6022 \cdot 10^{24} \text{ mol}^{-1}$)	:	

$$Z = 3,88$$

Für KBr weist dies auf einen tatsächlichen Wert von $Z = 4$ hin.

Gittervorschlag:

Es fällt auf, dass keine Reflexe auftreten bei denen hkl gerade und ungerade Komponenten aufweist. Entweder haben wir nur gerade oder nur ungerade Werte für die Indizes hkl .

Genau dieses Verhalten tritt bei kubisch flächenzentrierten Gittern auf.

Ein Wert von 4 für die Zahl Z der Formeleinheiten in der Elementarzelle würde ebenfalls zu diesem Gitter passen.

Bei der Verbindung KBr haben wir jeweils gleich viele Atome in einem festen Volumen.

D.h. jedes Kalium Atom hat genau so viele Brom Atome als Nachbar, wie auch jedes

Brom Atom, Kalium Atome zum Nachbarn hat.

Wir schlagen eine fcc - Kristallstruktur vor,

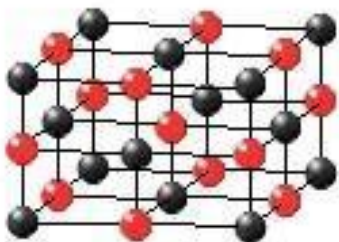


Abbildung 10: KBr-Gittervorschlag

Bestätigung durch Strukturfaktor:

Betrachtung des Strukturfaktors F_{hkl} :

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_i)}$$

In Tabelle T9, sind jeweils die Werte der e-Funktion für x_i , y_i , z_i und die auftauchenden Variationen der Indizes hkl berechnet. In den Punkt (0,0,0) haben wir das Bromid gelegt. Wenn wir uns die ungefähren Intensitäten ansehen können wir erkennen, dass Winkel mit geraden Variationen von hkl eine höhere Intensität haben als die Variationen mit ungeraden hkl 's. Natürlich nehmen die Intensitäten mit größerem Winkel 2θ nochmals ab. Aus Tabelle T9 können wir erkennen:

$$F_{hkl} = 4(f_{Br} + f_K) , \text{ gilt für gerade Variationen von } hkl.$$

$$F_{hkl} = 4(f_{Br} - f_K) , \text{ gilt für ungerade Variationen von } hkl.$$

Das wir bei destruktiver Interferenz von Brom und Kalium noch relativ schwach die Beugung der Röntgenstrahlen erkennen können liegt daran, dass die Formfaktoren f_{Br} und f_K doch noch deutlich verschieden sind. Daher treten auch alle Reflexe des fcc-Gitters auf. Wären die Formfaktoren annähernd Identisch, würden wir nur Reflexe für gerade Variationen von hkl erkennbar sein.

Fehlerbetrachtung:

Der Film konnte von uns nur mit einer Genauigkeit von $\Delta 0,5\text{mm}$ ausgemessen werden. Dies ist die Genauigkeit die noch ein Geodreieck bieten kann. Auch war es teilweise schwer die schwachen Reflexe auf dem Film zu erkennen. Dies lag daran, dass wir den Film ein wenig zu lang „Belichtet“ haben. Damit hat der Film unnötig viel Untergrund gesammelt.

Anmerkungen:

Unser Film zeigt eine Reflexion (Auswertetabelle Nr.1) die dem Gitter nicht zuzuordnen ist. Es ist möglich, dass die Vaseline zu dick auf die Glasfaser aufgetragen wurde und somit diese Reflexion hervorgerufen hat.

IV. Literatur und Quellangaben

- Gerthsen/Kneser/Vogel, Physik, Springer Verlag, 15. Auflage, 1986
- <http://de.wikipedia.org/wiki/...>
 - ...Punktgruppe, 2005
 - ...Röntgenstrahlen, 2005
 - ...Synchrotron, 2005
- <http://www.calsky.com/lexikon/de/txt/l/la/lauegruppe.php>, 2005
- http://www.physik.uni-jena.de/~xro/experiment/reflexion2_1.html, 2005
- Kleber/Bautsch/Bohm, Einführungen in die Kristallographie, Verlag Technik Berlin, 1990

Anhang

Messprotokoll: