

Physikalisches Institut der Universität Bayreuth
PPD

ABSORPTION UND BEUGUNG VON RÖNTGENSTRAHLEN

am
Lehrstuhl für Kristallographie der Universität Bayreuth

7. Februar 2019

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Motivation	3
1.2	Lehr- und Lernziel	4
1.3	Fragen zur Vorbereitung	5
1.4	Literatur	7
1.5	Versuchsprotokoll und Auswertung	7
1.6	Punkteverteilung	8
2	RÖNTGENstrahlabsorption: Identifizierung einer Metallfolie	9
2.1	Versuchsanordnung	9
2.2	Aufgabenstellung / Versuchsdurchführung	10
2.3	Auswertung	11
3	RÖNTGENstrahlbeugung: Die Kristallstruktur von NaCl	15
3.1	Versuchsanordnung	15
3.2	Aufgabenstellung / Versuchsdurchführung	16
3.3	Auswertung	18
4	RÖNTGENstrahlbeugung: Die Kristallstruktur von Glucose	25
4.1	Versuchsanordnung	25
4.2	Aufgabenstellung / Versuchsdurchführung	25
4.3	Auswertung	26

1 Einleitung

1.1 Motivation

RÖNTGENstrahlen sind elektromagnetische Wellen, die im Wellenlängenspektrum zwischen UV-Licht und γ -Strahlen liegen. Die untere Grenze ist nicht genau definiert, das RÖNTGEN- und das γ -Strahlenspektrum überschneiden sich.

Der Wellenlängenbereich erstreckt sich etwa von 1 nm bis 5 pm. Gebräuchlich (und erlaubt) ist hier auch die „Nicht-SI“-Längeneinheit $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$, d.h. für den Wellenlängenbereich in \AA ausgedrückt gilt dann $10 \text{ \AA} > \lambda > 0.05 \text{ \AA}$. Verwenden Sie in Ihrer Versuchsausarbeitung diese Einheit \AA !

RÖNTGENstrahlen wechselwirken mit Materie auf unterschiedlichste Weise und werden dementsprechend für zahlreiche Untersuchungsmethoden verwendet:

Die RÖNTGENstrahlabsorption wird zur Materialprüfung/Identifizierung, Dickenmessung oder Qualitätssicherung herangezogen, zum Beispiel zum Nachweis von makroskopischen Fehlstellen (in der Medizin bei den klassischen RÖNTGENaufnahmen, um Knochenbrüche zu diagnostizieren, oder in der Materialkontrolle, um Einschlüsse von Fremdkörpern oder undichte Schweißnähte aufzuzeigen).

Die Absorption liefert aber auch die Grundlage für die RÖNTGENstrahlabsorptionsspektroskopie (z.B. EXAFS, NEXAFS, XANES, ...), mit der man auf die lokale Umgebung der einzelnen Atome schließen, d.h. Art, Anzahl (Koordination) und Entfernung der Nachbaratome eines bestimmten chemischen Elements in Molekülen, einer Flüssigkeit oder einem Festkörper bestimmen kann.

Die RÖNTGENstrahlbeugung an kristalliner Materie bildet die Grundlage der Strukturanalyse, die in sämtlichen naturwissenschaftlichen Disziplinen (Physik, Chemie, Erdwissenschaften, Biologie, Materialwissenschaften, ...) zur Untersuchung der räumlichen Anordnung der Atome angewandt wird. Dabei können sowohl die Kristallsymmetrie (wichtig für richtungsabhängige physikalische Eigenschaften, z. B. Piezoelektrizität), als auch der atomare Aufbau des Kristalls bestimmt werden (Gitterparameter, Atom- und Molekülabstände, Valenzwinkel, ...). Die RÖNTGENstrukturanalyse ist die wichtigste Methode zur Untersuchung aller kristallinen Materialien.

Die RÖNTGENfluoreszenzspektroskopie benutzt die Eigenschaft der Atome, eine für jedes chemische Element charakteristische RÖNTGENstrahlung auszusenden. Sie ist eine der am häufigsten eingesetzten Methoden zur qualitativen und quantitativen Analyse der atomaren bzw. chemischen Zusammensetzung. Die Nachweisgrenze liegt etwa bei einem Mikrogramm pro Gramm.

1.2 Lehr- und Lernziel

RÖNTGENstrahlabsorption Der Schwächungskoeffizient μ (linearer Absorptionskoeffizient) ist sowohl von der Substanz als auch von der Wellenlänge λ der Strahlung abhängig. Er nimmt mit abnehmender Wellenlänge, d.h. mit zunehmender Energie, ab. Zusätzlich zu diesem monotonen Abfall mit der Wellenlänge erscheinen bei bestimmten Wellenlängen sogenannte Absorptionskanten, die Absorption steigt sprunghaft an. Aus der Lage dieser Kanten lassen sich z.B. die Bindungsenergien für die verschiedenen Elektronenschalen eines Elementes bestimmen.

Absorption wird in diesem Versuch als „Gesamtpaket“ verstanden. Der Schwächungskoeffizient μ ist eine rein phänomenologische Größe, der nichts über den Schwächungsmechanismus als solches aussagt. Die Schwächung setzt sich aus (elastischer) Streuung und „echter“ Absorption zusammen ($\mu = \mu_S + \mu_A$), wobei nicht weiter auf die einzelnen Wechselwirkungsprozesse wie photoelektrischer Effekt, Comptoneffekt oder Paarbildung eingegangen werden soll ($\mu_A = \mu_{Ph} + \mu_C + \mu_P$).

Das Ziel dieses ersten Versuchsteiles ist es, sich einerseits mit dem Emissionsspektrum einer klassischen RÖNTGENröhre vertraut zu machen, und andererseits, die Absorptionseffekte und den Massenschwächungskoeffizienten (Massenabsorptionskoeffizienten) $\frac{\mu}{\rho}(\lambda)$ von zwei Metallfolien in der Umgebung der K-Absorptionskanten in Abhängigkeit der Wellenlänge λ zu ermitteln, also die Absorptionskanten der beiden Metalle genauer zu untersuchen und anhand der Lagen der Absorptionskanten die verwendeten Metalle eindeutig zu identifizieren.

RÖNTGENstrahlbeugung Es wird die Tatsache ausgenutzt, dass RÖNTGENstrahlen als elektromagnetische Wellen an den Elektronen in der Elektronenhülle der Atome kohärent und elastisch gestreut werden. Da die Atome im Kristall eine regelmäßige Anordnung besitzen, kommt es zu Interferenzeffekten. Lage, Schärfe und Intensität der gebeugten Strahlung erlauben Rückschlüsse auf Art und Anordnung der Atome im streuenden Kristall. Aus den Reflexlagen lassen sich Gitterparameter und Symmetrie bestimmen, Reflexbreite und Reflexprofil geben Auskunft über die absolute Korngröße und Korngrößenverteilung in der Probe. Mit Hilfe der Intensitäten lassen sich die Lagen der Atome in der Struktur berechnen.

Das Ziel dieses zweiten Versuchsteiles ist es, anhand eines Pulverdiffraktogramms von Kochsalz (NaCl) und den daraus ablesbaren BRAGGreflexen die Gitterparameter und die Symmetrie von Kochsalz „per Hand“ zu bestimmen. Im dritten Versuchsteil soll anhand eines Pulverdiffraktogramms von α -D-Glucose, das im Vergleich zu dem des Kochsalzes wesentlich komplexer ist, mit der RIETVELD-Methode die Kristallstruktur dieser bioaktiven Verbindung verfeinert und analysiert werden.

1.3 Fragen zur Vorbereitung

Beantworten Sie alle Fragen in wenigen Sätzen. Übernehmen Sie dabei die vorgegebene Gliederung. Falls es Ihnen geeignet erscheint, machen Sie kleine Skizzen. Beantworten Sie die „Fragen zur Vorbereitung“ in schriftlicher Form als Vorprotokoll. **Bringen Sie Ihre Antworten am Versuchstag mit, damit sie diskutiert werden können!**

1. RÖNTGENstrahlen

- a) Was sind RÖNTGENstrahlen und wie kann man sie im elektromagnetischen Spektrum einordnen?
- b) Diskutieren Sie Art und Entstehung des Emissionsspektrums einer RÖNTGENröhre.
- c) Wie werden RÖNTGENstrahlen in einem *Synchrotron* erzeugt? Was passiert in einem Wiggler/Undulator?

2. Wechselwirkung zwischen RÖNTGENstrahlung und Materie

- a) Wie können RÖNTGENstrahlen und Materie wechselwirken?
- b) Wie und wozu kann man diese jeweils in Medizin, Technik und Wissenschaft ausnutzen?

3. Absorption

- a) Erläutern Sie das übliche Absorptionsgesetz für die Schwächung monochromatischer Strahlung beim Durchgang durch Materie!
- b) Warum entstehen die Absorptionskanten?
- c) Skizzieren Sie für ein bestimmtes Element den Verlauf des Schwächungskoeffizienten μ als Funktion der Energie, $\mu(E)$, bzw. der Wellenlänge, $\mu(\lambda)$!

4. Kristall und Kristallstruktur

- a) Was ist ein *Kristall*? Wo gibt es Kristalle? Wo im menschlichen Körper finden sich Kristalle oder kristallines Material?
- b) Was versteht man unter der *Kristallstruktur*? Wozu mag es sinnvoll sein, die Struktur eines Materials zu kennen?
- c) Was bedeutet *Symmetrie* anschaulich?
- d) Wie ist die *kubische Symmetrie* definiert und wie das *kubische Gitter*? Wie hängen Symmetrie und Gitter zusammen?

- e) Wo in der *Elementarzelle* sitzen die Atome?

5. Beugung von RÖNTGENstrahlen

- a) Was versteht man unter *Beugung*?
- b) Erklären sie, welche Bedingungen Max von LAUE zur Beschreibung der RÖNTGENstrahlbeugung heranzog und stellen Sie kurz seinen Ansatz dar!
- c) William Henry BRAGG und sein Sohn William Lawrence BRAGG verwendeten ein komplett anderes aber äquivalentes Modell zur Beschreibung der RÖNTGENstrahlbeugung. Erläutern Sie dieses! Wie lautet in diesem Kontext die BRAGGsche Gleichung? Welchen physikalischen Zusammenhang stellt sie dar? Erklären Sie diesen Zusammenhang anschaulich!
- d) Hält man einen Einkristall in einen monochromatischen RÖNTGENstrahl, so „passiert normalerweise nichts“. Welche Bedingung muss erfüllt sein, damit ein Beugungsreflex entsteht? Welche beiden Parameter kann man nun variieren, damit man an diesem Einkristall einen Beugungsreflex erfassen kann?

6. Zentriertes Gitter

- a) Was versteht man unter einem *zentrierten Gitter*? Diskutieren Sie kurz die verschiedenen Möglichkeiten der Gitterzentrierung und geben Sie auch an, wie viele Gitterpunkte dann jeweils pro Elementarzelle vorliegen. Geben Sie die Koordinaten dieser äquivalenten Gitterpunkte pro Elementarzelle an.
- b) Wie und warum entstehen bei zentrierten Gittern im Beugungsbild *systematische Auslöschungen*? Wie lauten diese Auslöschungsregeln?

7. Ein *Peak* im *Pulverdiffraktogramm* lässt sich durch seine Form (Profil), seine Lage (2θ) und seine Fläche (Intensität) beschreiben.

- a) Was kann man aus den Peaklagen bestimmen?
- b) Was kann man aus den Peakintensitäten bestimmen?
- c) Welche Faktoren bestimmen das Profil? Was versteht man hierbei unter *axialer Divergenz*?
- d) Was bedeuten *Atomformfaktor* und *Strukturfaktor* anschaulich?
- e) Wie kann man die Intensität berechnen? Was bedeuten in diesem Zusammenhang die Begriffe *Absorptions-*, *Lorentz-*, *Polarisations-*, *Extinktions-* und *Flächenhäufigkeitsfaktor*?

- f) Was beschreibt der *Temperaturfaktor* (DEBYE-WALLER-Faktor) und wie wirkt er sich auf die Intensität der Reflexe aus?
- g) Aus welchen Komponenten setzt sich der Untergrund in einem Pulverdiffraktogramm zusammen? Warum ist der Untergrund bei niedrigen Winkeln oft viel höher?

1.4 Literatur

Folgende Lehrbücher mögen zur Vorbereitung auf den Versuch bzw. zur Beantwortung der „Fragen zur Vorbereitung“ hilfreich sein:

- W. Demtröder: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*, Springer Verlag.
- D. Schwarzenbach: *Kristallographie*, Springer Verlag.
- W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, I. Kleber: *Einführung in die Kristallographie*, Oldenbourg Verlag.
- E. Wölfel: *Theorie und Praxis der RÖNTGENstrukturanalyse*, Vieweg-Verlag.

1.5 Versuchsprotokoll und Auswertung

Es ist eine Versuchsauswertung pro Gruppe in gedruckter Form abzugeben. Alle Gruppenmitglieder sind gleichermaßen für die Auswertung verantwortlich und müssen die Auswertung später auch **gemeinsam** beim Betreuer abholen, da hierbei dann die Nachbesprechung des Versuchs, sowie die Besprechung der Versuchsauswertung und der erzielten Ergebnisse stattfindet.

Die Ausarbeitung kann zur Erlangung des Testats einmal überarbeitet und verbessert werden. Geben Sie auch die überarbeitete Version in gedruckter Form und zusammen mit der korrigierten (ersten) Ausarbeitung ab. Nach Durchsicht der überarbeiteten Version durch den Betreuer ist die Auswertung in elektronischer Form abzugeben. Danach kann das Testat erteilt werden.

Die Ausarbeitung soll klar, übersichtlich und nachvollziehbar sein:

- Stellen Sie in einer kurzen Einleitung das Versuchsziel und die verwendeten Methoden dar.

- Beschreiben Sie die jeweiligen Versuchsaufbauten (Skizze/beschriftetes Foto). Erklären Sie anschließend die einzelnen Schritte der Versuchsdurchführung und geben Sie alle Messparameter und Geräteeinstellungen an.
- Werten Sie Ihre Messdaten wie in der Anleitung angegeben aus und diskutieren Sie Ihre Ergebnisse. Dabei sind auch alle Fragen, die in der Versuchanleitung stehen, zu beantworten und alle Arbeitsaufträge durchzuführen!
- Geben Sie für jeden Versuchsteil eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse und eine Bewertung des Versuchs (Abschnitte 2.3.3, 3.3.5 und 4.3.3).

Besprechen Sie mit Ihrem Betreuer weitere Einzelheiten und Formalitäten (Umfang der Ausarbeitung, Abgabefristen, ...).

1.6 Punkteverteilung

Zur Erreichung einer höchstmöglichen Punktezahl sollten die Anmerkungen aus Abschnitt 1.5 beachtet werden.

Vorbereitung (Fragen)	4 Punkte
Durchführung	1 Punkt
Protokoll/Ausarbeitung	2 Punkte
Auswertung der Messdaten	4 Punkte
Diskussion der Ergebnisse	4 Punkte
<hr/>	
	15 Punkte

2 RÖNTGENstrahlabsorption

Identifizierung einer unbekannten Metallfolie

2.1 Versuchsanordnung

Dieser Teil des Versuches wird im **NW II-Gebäude, Raum 2.2.01.489** durchgeführt. Das Diffraktometer arbeitet mit weißer (polychromatischer) RÖNTGENstrahlung, als Detektor wird ein Zählrohr verwendet.

Die Versuchsanordnung ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

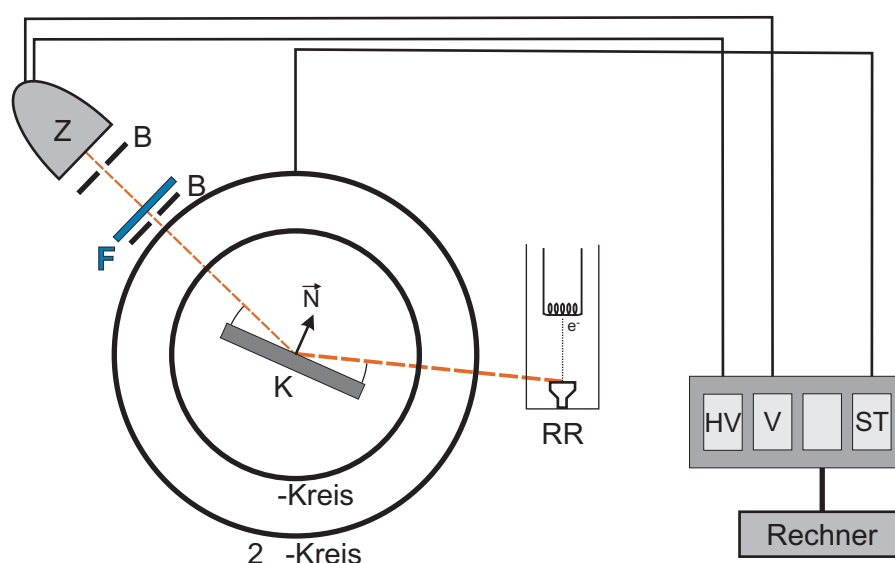


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für den Versuch zur Absorption von RÖNTGENstrahlen.

Das weiße RÖNTGENlicht, das in der RÖNTGENröhre RR mit Wolfram-Anode erzeugt wird, fällt auf den Einkristall K, der in einer bestimmten Winkelstellung eine aus der BRAGGbedingung folgende feste Wellenlänge auswählt. Diese am Kristall gebeugte Strahlung einer bestimmten Wellenlänge fällt in das Proportionalzählrohr Z und gelangt über einen Verstärker zur Zählerkarte des Rechners. Die Zahl der eintreffenden Pulse wird über eine gewisse Zeitdauer, die im Messprogramm einstellbar ist, aufsummiert.

Da man die gebeugten Intensitäten in Abhängigkeit der Wellenlänge λ erhalten will (Spektrum), ist der Einkristall K kontinuierlich zu drehen. Dazu dient das Goniometer, das im wesentlichen aus zwei ebenen, übereinanderliegenden Kreisscheiben besteht (Ω -Kreis und 2Θ -Kreis). Im Zentrum der inneren Scheibe (Ω -Kreis) ist der

Einkristall **K** aufgestellt. Das an der zweiten Scheibe (2Θ -Kreis) befestigte Zählrohr **Z** misst die gebeugte RÖNTGENstrahlung. Der Kristall **K** dreht sich während der Messung mit der halben Winkelgeschwindigkeit des Zählrohrs **Z** derart, dass die Kristallebenennormale \vec{N} stets den von Primär- und Sekundärstrahlung gebildeten Winkel halbiert. Die am Kristall gebeugte Strahlung wird also in Abhängigkeit des Winkels ω bzw. 2θ aufgenommen.

Als Absorberfolie **F** für die Aufnahme des „Emissionsspektrums der Wolframröhre mit Metallfolie“ dienen zwei dünne Metallplättchen, die gemeinsam in den Strahlengang zwischen Kristall **K** und Zählrohr **Z** zwischen die Blenden **B** gestellt werden. Die Metallplättchen haben jeweils eine Dicke von $x = 2,5 \cdot 10^{-3}$ cm (Betrachten Sie diese Größen in Ihrer weiteren Auswertung als „fehlerfrei“!). Verwenden Sie die Dicke der Metallplättchen als gute Näherung für die zurückgelegte Weglänge der RÖNTGENstrahlen durch die Metallplättchen.

Als Einkristall **K** wird ein CaF_2 -Kristall verwendet. CaF_2 ist kubisch-flächenzentriert, der Gitterparameter beträgt $a = 5,463 \text{ \AA} \pm 0,001 \text{ \AA} = 5,463(1) \text{ \AA}$. Der Kristall ist derart geschnitten und orientiert, dass der einfallende RÖNTGENstrahl an der Netzebene $(hkl) = (220)$ gebeugt wird.

2.2 Aufgabenstellung / Versuchsdurchführung

Im Versuch wird das Emissionsspektrum der Wolframröhre **RR** aufgezeichnet, einmal ohne und einmal mit zwei Metallplättchen **F** als Absorberfolie im Strahlengang. Durch den Vergleich beider Spektren kann bei bekannter Weglänge x der Schwächungskoeffizient (oder lineare Absorptionskoeffizient) μ der Folienmaterialien als Funktion der Wellenlänge λ bestimmt werden.

Der Generator zur Erzeugung der RÖNTGENstrahlung (Bremsstrahlung und charakteristische Strahlung) wird mit folgenden Werten gefahren:

$$I = 40 \text{ mA} \quad \text{und} \quad U = 50 \text{ kV}$$

Die jeweiligen Messparameter werden zu Beginn jeder Messung über das Steuerprogramm STRMESS eingegeben.

- a) Nehmen Sie die am CaF_2 -Kristall gebeugte RÖNTGENstrahlung in Abhängigkeit des Winkels ω mit einer Schrittweite von $\Delta\omega = 0,020^\circ$ auf. Messen Sie dazu in einer ersten Messung im vorderen Winkelbereich ($5,0^\circ \leq \omega \leq 29,0^\circ$) für $t = 1,5 \text{ sec}$ pro Schritt und in einer zweiten Messung im hinteren Winkelbereich ($22,5^\circ \leq \omega \leq 51,0^\circ$) für $t = 5 \text{ sec}$ pro Schritt.
- b) Wiederholen Sie dann beide Messungen, nun aber mit der Absorberfolie im Strahlengang.

- c) Diskutieren Sie nach Beendigung der Messung mit dem Betreuer die Unterschiede in den Spektren mit und ohne Absorberfolie.

Notieren Sie sich dabei die Lagen der ersten Absorptionskanten als Funktion der ω -Winkel und schätzen Sie mittels Überschlagsrechnung grob die Lagen der Absorptionskanten in Å ab.

2.3 Auswertung

Für jede der von Ihnen durchgeführten vier Messungen erhalten Sie eine Datei *.STM in ASCIIformat, in der die gemessenen Intensitäten als Funktion des Winkels ω aufgetragen sind.

Rechnen Sie mittels der BRAGGSchen Gleichung jeweils den Winkel ω in die Wellenlängen λ um! Im kubischen Kristallsystem lautet die Beziehung zwischen Netzebenenabstand d_{hkl} und Gitterparameter a als Funktion der LAUEindizes hkl :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

2.3.1 Kalibrierung des gemessenen Spektrums

Identifizieren Sie unter Verwendung der Angaben in Tabelle 1 die charakteristischen Linien der Wolfram-Röhre in den gemessenen Spektren, sowohl im ersten, als auch im zweiten Messbereich (insgesamt mindestens zwölf Stück).

Beachten Sie dabei, dass sich die Nomenklatur nach Siegbahn an den Intensitäten orientiert, die Strahlung mit Index „1“ also immer der jeweils intensivsten Linie zugeschrieben ist. Sie können also zuerst die Linien $K\alpha_1$ und $K\beta_1$ bzw. $L\alpha_1$, $L\beta_1$ und $L\gamma_1$ in Ihrem gemessenen Spektrum identifizieren und dann entsprechende weitere Linien zuordnen.

Berechnen sie mit Hilfe der BRAGGSchen Gleichung die theoretischen Emissionsmaxima in Winkel um und tragen Sie diese theoretischen Winkel gegen ihre gemessenen Übergänge auf und fitten die Funktion als Gerade. Führen Sie anhand dieser Gegenüberstellung eine Winkelkalibrierung Ihrer Messung durch (mit Fehlerbetrachtung)! Wie sind die Werte für Steigung und Ordinatenabschnitt dieser Geraden zu interpretieren? Verwenden Sie die korrigierten Winkel zur Berechnung der Wellenlängen der Übergänge und Absorptionskanten.

2.3.2 Absorptionskanten

Identifizierung der Metallplättchen Suchen Sie in einer geeigneten Datenbank (z.B. [University of Washington, Biomolecular Structure Center: X-ray absorption](#)

Tabelle 1: Charakteristische RÖNTGENstrahlung von Wolfram ([National Institute of Standards and Technology: X-ray transition energies database](#)). Angegeben sind erlaubte (und auch beobachtete) Übergänge.

Siegbahn	IUPAC	λ [Å]	Siegbahn	IUPAC	λ [Å]
$K\beta_4^I$	K–N ₅	0.17892	$L\gamma_3$	L ₁ –N ₃	1.06146
$K\beta_4^{II}$	K–N ₄	0.17892	$L\gamma_2$	L ₁ –N ₂	1.06786
$K\beta_2^I$	K–N ₃	0.17942	$L\gamma_1$	L ₂ –N ₄	1.09857
$K\beta_2^{II}$	K–N ₂	0.17960	$L\beta_2$	L ₃ –N ₅	1.24430
$K\beta_5^I$	K–M ₅	0.18310	$L\beta_3$	L ₁ –M ₃	1.26271
$K\beta_5^{II}$	K–M ₄	0.18327	$L\beta_1$	L ₂ –M ₄	1.28181
$K\beta_1$	K–M ₃	0.18438	$L\beta_4$	L ₁ –M ₂	1.30164
$K\beta_3$	K–M ₂	0.18518	$L\eta$	L ₂ –M ₁	1.42112
$K\alpha_1$	K–L ₃	0.20901	$L\alpha_1$	L ₃ –M ₅	1.47631
$K\alpha_2$	K–L ₂	0.21383	$L\alpha_2$	L ₃ –M ₄	1.48745

edges) die K-Absorptionskanten für verschiedene Elemente. Finden Sie heraus, wie sich die Lage der K-Absorptionskanten als Funktion der *Perioden* (waagrechten Zeilen) und *Gruppen* (senkrechte Spalten) ändert. Beschreiben Sie den Zusammenhang zwischen der Ordnungszahl des Elements und der Lage seiner K-Absorptionskante! Anhand des Ergebnisses Ihrer Überschlagsrechnung, in welcher Periode (Zeile) sollten Ihre Metalle zu finden sein?

Bestimmen Sie die Wellenlängenwerte aller Absorptionskanten aus Ihrer Messung und suchen Sie nach Übereinstimmung. Damit haben Sie das verwendete Metall eindeutig charakterisiert. Notieren Sie auch die Lagen der K-Absorptionskanten der entsprechenden Nachbarelemente der Periode und der Gruppe und geben Sie diese in Ihrer Auswertung mit an.

Notieren Sie sich nun für diese gefundenen Metalle alle in der Datenbank angegebenen K- und L-Absorptionskanten und überprüfen Sie, ob Sie alle diese Kanten in Ihrer Messung wiederfinden können.

Geben Sie auch die Dichte ρ der identifizierten Metalle an.

K-Absorptionskante der ersten Ordnung Berechnen Sie die Massenabsorptionskoeffizienten $\frac{\mu}{\rho}(\lambda)$ für jeweils etwa 40 Messpunkte links und rechts um die K-Absorptionskanten der ersten Ordnung (kalibrierte Wellenlängen). Stellen Sie das

Ergebnis graphisch dar (mit Fehler)! Entnehmen Sie dem Diagramm die genauen Werte der K-Absorptionskanten der ersten Ordnung und vergleichen Sie Ihr experimentelles Ergebnis mit den Literaturwerten aus der Datenbank. Tragen Sie die Literaturwerte in dieses Diagramm mit ein.

Stimmen beide Werte innerhalb der Fehler überein oder gibt es Abweichungen? Falls ja, warum gibt es diese Abweichungen? Erklären Sie auch den Kurvenverlauf des Massenabsorptionskoeffizienten als Funktion der (kalibrierten) Wellenlänge.

K-Absorptionskanten höherer Ordnung Berechnen Sie die Wellenlängen λ_A aller möglichen Absorptionskanten höherer Ordnung des Metallplättchens! Welche Ordnungen können auftreten und welche Ordnungen sehen Sie in Ihrer Messung?

2.3.3 Beurteilung der Messung

Drucken Sie für beide Messbereiche jeweils ein ganzseitiges Diagramm in A4-Querformat aus, in dem die beiden Spektren mit und ohne Absorptionsfolie enthalten sind, d.h. zwei Diagramme mit jeweils zwei Kurven! Tragen Sie die gemessenen Intensitäten dabei als Funktionen der kalibrierten Wellenlänge auf.

Markieren Sie in diesen Diagrammen sowohl alle charakteristischen Linien von Wolfram (mit der Siegbahn- oder der IUPAC-Nomenklatur, wie es Ihnen besser gefällt), die Sie in Abschnitt 2.3.1 zur Kalibrierung verwendet haben, als auch die Lage aller Absorptionskanten (auch der höheren Ordnungen und auch, wenn sie nicht sichtbar sind) des verwendeten Metalls, die Sie in Abschnitt 2.3.2 errechnet haben.

Messbereich Berechnen Sie für die verwendete W-Röhre mit den angegebenen Betriebswerten die minimale und maximale Wellenlänge λ_{\min} und λ_{\max} ! Geben Sie auch die entsprechenden Winkel ω_{\min} und ω_{\max} an! Vergleichen Sie diese Werte mit dem Anfangs- und Endwert Ihrer Messungen und diskutieren Sie, ob diese Auswahl sinnvoll war.

Messparameter War die Schrittweite sinnvoll gewählt oder war sie zu groß bzw. zu klein? Wie beurteilen sie die Messzeiten im vorderen und hinteren Winkelbereich?

Varia Berechnen Sie die notwendige Beschleunigungsspannung, die man hätte anlegen müssen, um die W-K α -Linien sinnvoll messen zu können.

3 RÖNTGENstrahlbeugung

Die Kristallstruktur von Kochsalz (NaCl)

Es ist neben der Essigsäure das älteste Mittel, um Lebensmittel haltbar zu machen. Schon im Altertum kannten die Sumerer und Babylonier Salzfleisch und Salzfish als Handelsartikel. Das Salz bindet in den Lebensmitteln Wasser und entzieht den Bakterien und Schimmelpilzen so ihre Nahrungsgrundlage. Viele Käse-, Fleisch-, oder Fischarten werden mit Salz versetzt oder vor Weiterverarbeitung in ein Salzbad getaucht.

In der Medizin verabreicht man bei grossen Blutverlustes physiologische Kochsalzlösung, die genau der Blutkonzentration von 9 Gramm pro Liter Flüssigkeit entspricht, als Infusion.

3.1 Versuchsanordnung

Dieser Teil des Versuchs wird am **Lehrstuhl für Kristallographie, BGI-Gebäude, Raum 7.2.04** durchgeführt. Das Diffraktometer „NONIUS PDS120“ arbeitet mit monochromatischer RÖNTGENstrahlung, es wird ein ortsauflösender Detektor eingesetzt, mit dem das gesamte Beugungsdiagramm simultan aufgenommen wird. Z.B. kann man daher während der Messung das „Wachsen“ der Beugungsreflexe am Bildschirm beobachten.

Die Versuchsanordnung für diesen Versuchsteil ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Da bei diesem Experiment monochromatische Strahlung benötigt wird, steht ein Monochromator M im Strahlengang (Germanium-Kristall, der entlang der (111)-Ebene geschnitten ist). Für die $K\alpha_1$ -Linie von Cu gilt $\lambda_{K\alpha_1} = 1,540593 \text{ \AA}$. Die Bremsstrahlung, die $K\beta$ -Linie und auch die $K\alpha_2$ -Linie sind praktisch vollständig entfernt.

Die monochromatische Strahlung fällt auf die Pulverprobe, die sich in einer Kapillare P befindet (in Abbildung 2 senkrecht zur Zeichenebene). Die einzelnen Kristallite des Pulvers sind darin regellos orientiert. Die Richtungen aller möglicher konstruktiver Interferenzen werden erhalten, wenn man sich die einfallenden Strahlen an den verschiedenen Netzebenen jedes Kristallits reflektiert denkt und dabei beachtet, dass die BRAGGSche Bedingung erfüllt sein muss. Alle diese reflektierten Strahlen bilden jeweils mit der Einfallrichtung des RÖNTGENstrahls einen Winkel 2θ , d.h. sie liegen auf dem Mantel eines Kegels mit der Primärstrahlrichtung als Achse und dem Öffnungswinkel 4θ (LAUEkegel). Der gekrümmte ortsauflösende Detektor CPS nimmt die gebeugte Strahlung simultan in einem Winkelbereich von

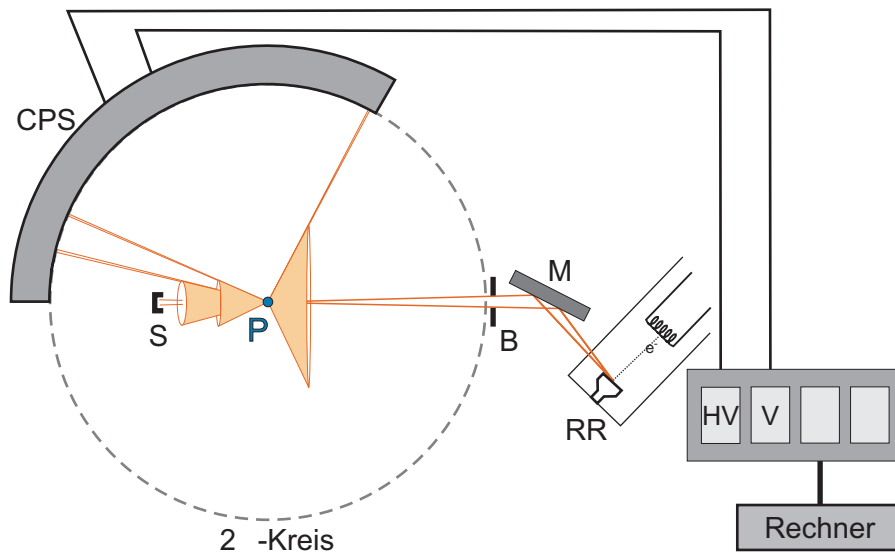


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für den Versuch zur Röntgenstrahlbeugung an einer Pulverprobe von NaCl. Für die gebeugten Strahlen ist der Strahlengang exemplarisch mit drei LAUEkegeln (zwei in Vorwärtsrichtung, einer in Rückwärtsrichtung) skizziert.

etwa $0^\circ < 2\theta < 120^\circ$ auf. Der Primärstrahlfänger S schützt den Detektor vor Beschädigung durch den einfallenden Primärstrahl.

Das vom Beugungswinkel abhängige Peakprofil einer Pulveraufnahme entspricht einer Faltung der Gerätefunktion des Pulverdiffraktometers und der Probenfunktion. Prinzipiell hängt die Gerätefunktion nur von der Geometrie des Diffraktometers ab, d.h. den Abständen, Blenden, eventuellen Monochromatoren usw. Die Probenfunktion ihrerseits wird besonders durch die Kristallinität der Probe, der Korngröße, Korngrößenverteilung, Spannungen in der Probe usw. beeinflusst. Als mathematische Beschreibung dieser Peakprofile verwendet man die Voigt-Funktion (bzw. pseudo-Voigt-Funktion), eine Faltung von Gauß und Lorentz, die sich als sinnvoll und effektiv bewährt hat. Dabei ist zu beachten, dass die meisten Reflexprofile, besonders im vorderen Winkelbereich, nicht symmetrisch sind, was in erster Linie auf die sogenannte „axiale Divergenz“ zurückzuführen ist.

3.2 Aufgabenstellung / Versuchsdurchführung

Es soll ein Pulverdiffraktogramm von Kochsalz (NaCl) aufgezeichnet werden. Aus der Analyse der einzelnen Peaks erhalten Sie Informationen über Lage, Breite und Intensität der einzelnen Peaks. Daraus leiten Sie dann „per Hand“ die Gitterpara-

meter und die Kristallsymmetrie ab.

- a) Mörsern Sie unter Anleitung des Betreuers eine kleine Menge Kochsalz in einem Achatmörser und füllen Sie das Mahlgut in eine Glaskapillare (Durchmesser 0,5 mm, Füllhöhe etwa 4 cm). Schmelzen Sie die Kapillare knapp oberhalb des Probenpulvers ab und befestigen Sie sie mit Bastelknete in einem Messinghalter. Dann schrauben Sie diesen fest in den Goniometerkopf (Probenhalter) ein.
- b) Zentrieren Sie die Kapillare unter dem Mikroskop mit Hilfe der Rotationswiegen und Translationschlitten so, dass sich die Kapillare später bei Drehung des Goniometerkopfes um die Ω -Achse des Diffraktometers gleichzeitig um ihre eigene Achse dreht, Ω -Achse und Kapillarachse also zusammenfallen.
- c) Montieren Sie dann den Goniometerkopf auf die Ω -Achse des Diffraktometers und schalten Sie den Motor ein. Wozu dient das Drehen?
Der Hochspannungsgenerator zur Erzeugung der RÖNTGENstrahlung wird mit folgenden Werten gefahren:

$$I = 30 \text{ mA} \quad \text{und} \quad U = 40 \text{ kV}$$

Messen Sie nun das Pulverdiffraktogramm von Kochsalz für mindestens drei Stunden!

- d) Speichern Sie nach Beenden der Messung den aufgenommenen Datensatz und führen Sie mit Hilfe der vorhandenen Software GUF15 die Kalibrierung der Messdaten durch. Speichern Sie den korrigierten Datensatz in verschiedenen Formaten ab.
- e) Identifizieren Sie mit GUF15 alle erkennbaren Peaks unter Verwendung der Vergrößerungsfunktion und notieren Sie Peaknummer und Peaklage ($2\theta_{\text{[Auge]}}$) in Tabellenform (siehe unten).
- f) Fitten Sie dann mit GUF15 alle Peaks mit der pseudo-Voigt-Funktion. Als Fitbereich wählen Sie ein Fenster von jeweils etwa 4° bis 6° in 2θ . Verwenden Sie bei niedrigen 2θ -Werten (die ersten drei bis vier Peaks) die Asymmetriekorrektur nach axialer Divergenz. Startwerte für die beiden Asymmetrieparamter sind $S/L = 0.025$, $H/L = 0.025$. Notieren Sie (in Tabellenform) für jeden einzelnen gefitteten Peak die Peaklage ($2\theta_{\text{[Fit]}}$), die Halbwertsbreite (FWHM) und die integrale Intensität mit den jeweiligen Fehlern. Schreiben Sie auch auf, mit welcher Funktion Sie die jeweiligen Peaks gefittet haben (symmetrisch, asymmetrisch oder asymmetrisch mit Korrektur der axialen Divergenz).

Diese Tabelle ist ein Teil Ihres Versuchsprotokolls und findet sich dann später natürlich auch in Ihrer Auswertung wieder! Geben Sie die Werte mit einer Genauigkeit entsprechend der Fehler an.

Peak-Nr.	$2\theta_{[\text{Auge}]}$	$2\theta_{[\text{Fit}]}$	FWHM	Intensität	Fit-Funktion
#

Es ist möglich, dass der ein oder andere Peak aus Gründen nicht zu fitten ist (d.h. GUF5 gibt eine Fehlermeldung aus, z.B. „singular matrix“). Versuchen Sie es in diesem Fall ein weiteres mal, und wenn das auch nicht klappt, dann notieren Sie das in Ihrer Tabelle und gehen zum nächsten Peak.

Was fällt Ihnen bei den Halbwertsbreiten auf? Diskutieren Sie Ihre Beobachtungen mit dem Betreuer!

3.3 Auswertung

Für Ihre Messung erhalten Sie eine Datei *.dat in ASCIIformat, in der die gemessenen Intensitäten als Funktion des Winkels 2θ aufgetragen sind. Drucken Sie das kalibrierte Pulverdiffraktogramm in A4-Querformat aus! Tragen Sie die gemessenen Intensitäten dabei als Funktionen des Beugungswinkels 2θ auf. Beschriften Sie in diesem Diagramm die LAUEindizes der Peaks von Kochsalz und markieren Sie auch die nicht-indizierten Peaks!

Beginnen Sie die Auswertung der Daten noch im Labor! Es ist zu empfehlen, dass Sie zumindest die ersten vier Peaks indizieren und daraus den Gitterparameter a bestimmen und Ihren Lösungsweg, sowie das Ergebnis vom Betreuer überprüfen lassen!

3.3.1 Gitterparameter und Indizierung

Berechnen Sie für jeden erfolgreich gefitteten Peak (und nur die erfolgreich gefitteten Peaks) den zugehörigen Netzebenenabstand d . Was fällt Ihnen dabei auf?

Indizieren Sie alle erfolgreich gefitteten Peaks (und nur die erfolgreich gefitteten Peaks) unter der Annahme, dass Kochsalz dem kubischen Kristallsystem angehört. In diesem System vereinfacht sich die Beziehung zwischen Netzebenenabstand d_{hkl} und Gitterparameter a zu

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Geben Sie hierzu Ihre Ergebnisse wieder in Tabellenform an ($\sin^2(\theta)$ und $\frac{\lambda^2}{4a^2}$ jeweils auf sechs, sowie d und a jeweils auf vier Nachkommastellen):

Peak-Nr.	$2\theta_{\text{[Fit]}}$	d	$\sin^2(\theta)$	$\frac{\lambda^2}{4a^2}$	$(h^2 + k^2 + l^2)$	a	hkl
#

Bestimmen Sie den Gitterparameter a von Kochsalz aus $\frac{\lambda^2}{4a^2}$ für jedem Reflex einzeln. Bilden Sie dann den arithmetischen Mittelwert (mit Fehler) aus diesen Werten. Ist es sinnvoll, alle Werte zu nehmen? Gibt es „Ausreißer“? Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit Literaturwerten und diskutieren Sie eventuelle Abweichungen.

Mit dem jetzt bekannten Gitterparameter a können Sie nun auch alle Peaks, die nicht gefittet werden konnten, indizieren. Verwenden Sie dafür $2\theta_{\text{[Auge]}}$. Berechnen Sie auch für diese Peaks den zugehörigen Netzebenenabstand d :

Peak-Nr.	$2\theta_{\text{[Auge]}}$	d	$\sin^2(\theta)$	$(h^2 + k^2 + l^2)$	hkl
#

3.3.2 Systematische Auslöschungen und mögliche Raumgruppen

Die Dichte von Kochsalz beträgt $\rho = 2,17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Berechnen Sie die Anzahl der Formeleinheiten Z pro Elementarzelle mit Hilfe der RÖNTGENographischen Dichte (M_M ist die molare Molekülmasse, V_{EZ} das Volumen der Elementarzelle und N_A die AVOGADROkonstante):

$$\rho_x = \frac{m}{V} = \frac{Z \cdot M_M}{V_{EZ} \cdot N_A}$$

Betrachten Sie nun Ihre beiden Tabellen mit den indizierten Peaks. Welche Reflexbedingungen (bzw. Auslöschungsgesetze) finden Sie jeweils für die Reflexklassen hkl , $0kl$, hhl und $00l$?

Ordnen Sie dazu alle indizierten Reflexe tabellarisch den Reflexklassen zu und schreiben Sie die Reflexbedingungen auf! Welche Rückschlüssen lassen diese auf das Gitter und die Raumgruppe zu? Verwenden Sie hierzu Tabelle 2 und geben Sie alle möglichen Raumgruppen an.

Wie passt nun die oben errechnete Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle mit dem gefundenen Gittertyp überein? Geben Sie dazu auch die Anzahl der Gitterpunkte pro Elementarzelle für den von Ihnen gefundenen Gittertyp an.

Nach Überprüfung der Auslöschungsbedingungen und unter Berücksichtigung weiterer Überlegungen (die aber weit über den Anspruch dieses Praktikums hinausgehen) bleibt nur die Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ übrig. Diese Raumgruppe ist zentrosymmetrisch, besitzt also Inversionssymmetrie (d.h. „oben und unten“, „links und rechts“, sowie „vorne und hinten“ sind jeweils symmetrieäquivalent).

Tabelle 2: Reflexbedingungen für die kubischen Raumgruppen (nach den *International Tables for Crystallography, Volume A*). Sofern nicht anders angegeben, ist die gegebene Bedingung immer geradzahlig, d.h. „ l “ oder „ $h + k$ “ bedeutet „ $l = 2n$ “ bzw. „ $h + k = 2n$ “.

Reflexionsbedingungen (Die Indizes sind vertauschbar)				Punkt- und Raumgruppen				
hkl	$0kl$	hhl	$00l$	23	$m\bar{3}$	432	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$
				P_{23}	$Pm\bar{3}$	P_{432}	$P\bar{4}3m$	$Pm\bar{3}m$
				P_{213}				
						P_{4_232}		
						P_{4_132}		
						P_{4_332}		
							$P\bar{4}3n$	$Pm\bar{3}n$
					$Pa\bar{3}$			
					$Pn\bar{3}$			$Pn\bar{3}m$
								$Pn\bar{3}n$
				I_{23}	$Im\bar{3}$	I_{432}	$I\bar{4}3m$	$Im\bar{3}m$
				I_{213}				
						I_{4_132}		
							$I\bar{4}3d$	
		</						

3.3.3 Kristallstruktur und Strukturfaktor

Eine eigene Strukturlösung soll hier nicht durchgeführt werden (auch das würde weit über den Anspruch dieses Praktikums hinausgehen).

Es werden aber zwei Strukturmodelle A und B vorgeschlagen, die Sie auf ihre Richtigkeit überprüfen sollen. Im ersten Strukturmodell A liegt das Natriumatom auf $x y z = 0 0 0$ und das Chloratom auf $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, im zweiten Strukturmodell B das Natrium auf $0 0 0$ und das Chlor auf $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$.

Wie lauten bei einer Struktur mit F-zentriertem Gitter und Inversionssymmetrie die symmetrieäquivalenten Positionen zu diesen Gitterplätzen?

Wie sind die jeweiligen Besetzungsfaktoren n_j ?

Berechnen Sie die Intensitätsverteilungen beider Strukturvorschläge A und B unter Verwendung der unten angegebenen Formeln und Daten quantitativ! Der Absorptionsfaktor A , der Extinktionsfaktor E und die Temperaturfaktoren T sollen bei den Rechnungen auf 1 gesetzt, d.h. vernachlässigt werden.

Geben Sie auch hier Ihre Ergebnisse in Tabellenform an. Berechnen Sie zuerst für jede Reflexlage $2\theta_{\text{Fit}}$ die Korrekturfaktoren $L(\theta)$, $P(\theta)$ und H_{hkl} , sowie die Atomformfaktoren $f_{\text{Na}}(\theta)$ und $f_{\text{Cl}}(\theta)$, und für beide Strukturvorschläge jeweils die Strukturamplituden $F_{hkl,A}$ und $F_{hkl,B}$. Aus den Strukturamplituden ermitteln Sie dann die Strukturfaktoren $|F_{hkl}|_A^2$ und $|F_{hkl}|_B^2$.

Peak-Nr.	$2\theta_{\text{Fit}}$	hkl	L	P	H_{hkl}	f_{Na}	f_{Cl}	$F_{hkl,A}$	$F_{hkl,B}$	$ F_{hkl} _A^2$	$ F_{hkl} _B^2$
#

Berechnen Sie aus diesen Werten die jeweiligen Peakintensitäten und normieren Sie diese der drei Datensätze (Messung, Strukturvorschlag A und Strukturvorschlag B) jeweils auf den Peak $hkl = 200$, d.h. setzen Sie für jeden Datensatz die Intensität des Peaks 200 gleich 100% und geben Sie die Intensitäten der anderen Peaks relativ dazu (ebenfalls in %) an. Durch diese Normierung fällt der Skalierungsfaktor K weg. Es kann dabei dann durchaus vorkommen, dass ein Peak eine Intensität von mehr als 100% besitzt! Da es sich hierbei aber nicht um Wahrscheinlichkeiten, sondern um relative Intensitäten handelt, ist dies nicht weiter schlimm.

Peak-Nr.	hkl	I_{Messung}	I_A	I_B	$I_{\text{Messung}}^{\text{norm}}$	I_A^{norm}	I_B^{norm}
#

Stellen Sie Ihr Ergebnis halblogarithmisch als Histogramm dar ($I_{\text{Messung}}^{\text{norm}}$, I_A^{norm} und I_B^{norm} als Funktion der Peak-Nr.). Welcher der beiden Strukturvorschläge A

oder B ist der Richtige, d.h. stimmt besser mit der Messung überein? Was ist ihrer Meinung nach die Erklärung, dass auch dieser „richtige“ Strukturvorschlag (wenn auch nur gering) von den Messdaten abweicht?

Intensität I_{hkl}

$$I_{hkl} \propto K \cdot A \cdot L \cdot P \cdot E \cdot H \cdot T \cdot |F_{hkl}|^2$$

Lorentzfaktor $L(\theta)$

$$L(\theta) = \frac{1}{\sin \theta \cos \theta}$$

Polarisationsfaktor $P(\theta)$

$$P(\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}$$

Strukturfaktor $|F_{hkl}|^2$

$$|F_{hkl}|^2 = F_{hkl} \cdot F_{hkl}^*$$

Strukturamplitude F_{hkl}

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_{j=1}^N [n_j f_j \cdot \exp\{2\pi i \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)\}] \\ &= \sum_{j=1}^N [n_j f_j \cdot (\cos\{2\pi \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)\} + i \cdot \sin\{2\pi i \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)\})] \end{aligned}$$

Atomformfaktor $f(\frac{\sin \theta}{\lambda})$

$$f(\frac{\sin \theta}{\lambda}) = \sum_{i=1}^4 [a_i \cdot \exp\{-b_i \cdot (\frac{\sin \theta}{\lambda})^2\}] + c$$

	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	a_4	b_4	c
Na^+	3,25650	2,66710	3,93620	6,11530	1,39980	0,200100	1,00320	14,0390	0,404000
Cl^-	18,2915	0,006600	7,20840	1,17170	6,53370	19,5424	2,33860	60,4486	-16,378
Na	4,76260	3,28500	3,17360	8,84220	1,26740	0,313600	1,11280	129,424	0,676000
Cl	11,4604	0,010400	7,19640	1,16620	6,25560	18,5194	1,64550	47,7784	-9,5574

Die Koeffizienten zur analytischen Beschreibung der Atomformfaktoren (*International Tables for Crystallography, Volume C*) beziehen sich auf eine Wellenlängenangabe in „Å“.

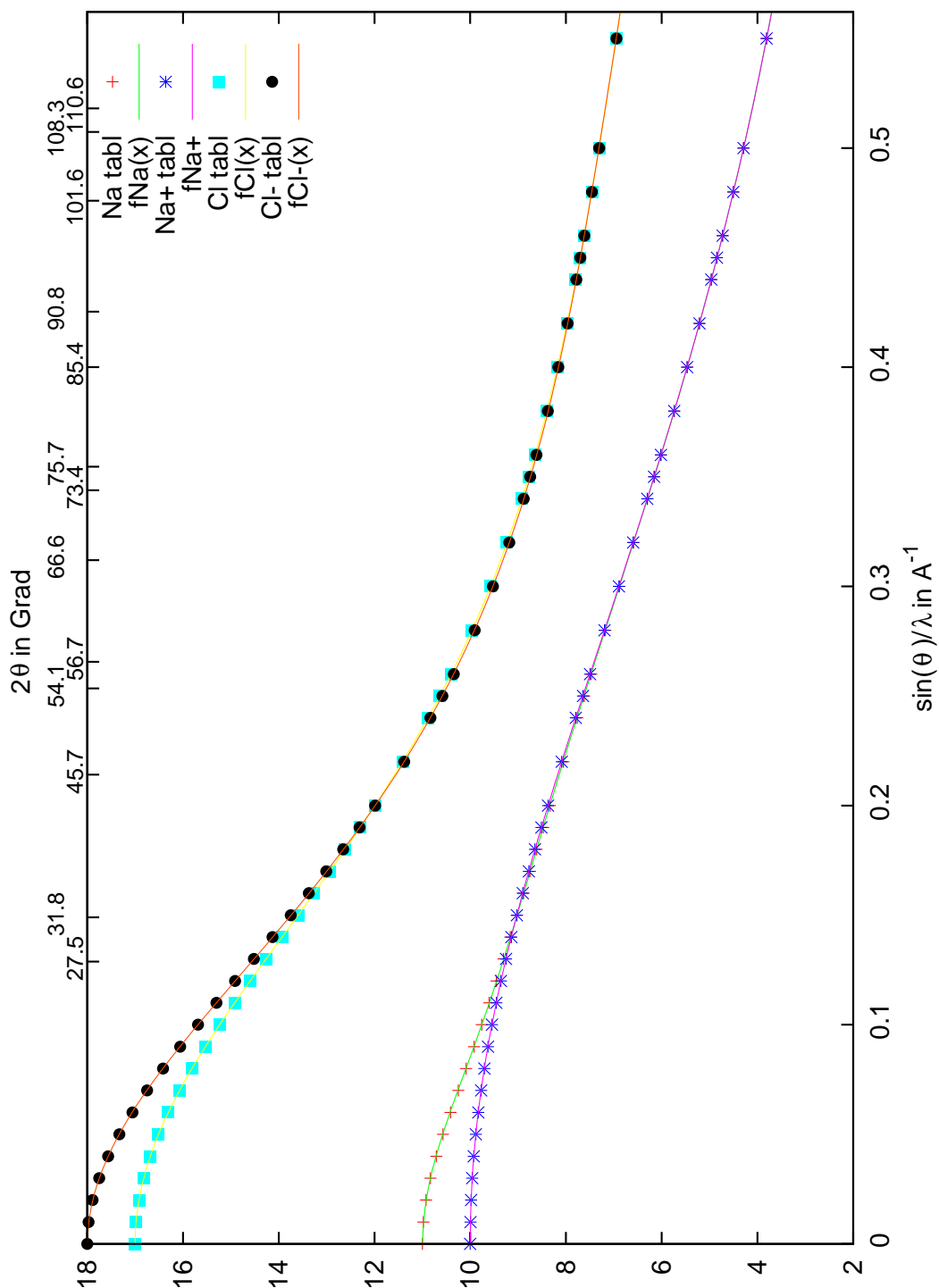


Abbildung 3: Atomformfaktoren für Natrium und Chlor, als Ionen oder ungeladene Atome. Tabellierte Werte und Exponentialparameter aus *International Tables for Crystallography, Volume C*

3.3.4 Gerätefunktion

Kochsalz hat eine sehr hohe Kristallinität. Aus diesem Grunde können Sie den Anteil der Probe an der Halbwertsbreite der Peaks vernachlässigen, d.h. die Halbwertsbreitenfunktion entspricht in etwa der Gerätefunktion. Bestimmen Sie die Parameter U , V und W und das Minimum der Gerätefunktion. Stellen Sie die Halbwertsbreitenfunktion graphisch als Funktion des Winkels θ dar.

Halbwertsbreite $FWHM$ („full width at half maximum“)

$$FWHM(\theta) = \sqrt{U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W}$$

Wie lässt sich das Minimum der Gerätefunktion interpretieren? Was bedeutet das für die gemessenen Daten?

3.3.5 Beurteilung der Messung

Wie beurteilen Sie die gewonnenen Ergebnisse? Welche Messparameter könnten variiert bzw. optimiert werden?

4 RÖNTGENstrahlbeugung

Die Kristallstruktur von α -D-Glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)

α -D-Glucose auch als Traubenzucker bekannt wird manchmal auch als Dextrose bezeichnet, da α -D-Glucose die physikalische Eigenschaft besitzt die Ebene des linear polarisierten Lichtes nach rechts zu drehen. Dextrose spielt im Stoffwechsel von Pflanzen und Tieren eine zentrale Rolle. Polymere aus Glucose sind zum Beispiel Amylose(Stärke) und Cellulose.

4.1 Versuchsanordnung

Auch dieser Teil des Versuchs wird am **Lehrstuhl für Kristallographie, BGI-Gebäude, Raum 7.2.04** durchgeführt. Es wird das selbe Diffraktometer verwendet, wie im Versuchsteil „RÖNTGENstrahlbeugung: Die Kristallstruktur von NaCl“ (Abschnitt 3.1).

4.2 Aufgabenstellung / Versuchsdurchführung

Es soll ein Pulverdiffraktogramm von α -D-Glucose aufgezeichnet werden. Die Gitterparameter werden vom Betreuer gegeben und mittels einer automatischen Routine und manuellen Ergänzungen nachvollzogen. Anschließend wird die Kristallstruktur mit Hilfe der RIETVELDmethode verfeinert.

Folgen Sie dem Prozedere zur Probenpräparation und zur Durchführung der Messung wie im Versuchsteil „RÖNTGENstrahlbeugung: Die Kristallstruktur von NaCl“ (Abschnitt 3.2) beschrieben.

- a) Messen Sie nun das Pulverdiffraktogramm von α -D-Glucose über Nacht
- b) Speichern Sie nach Beenden der Messung den aufgenommenen Datensatz und führen Sie mit Hilfe der vorhandenen Software GUF15 die Kalibrierung der Messdaten durch. Speichern Sie den korrigierten Datensatz in verschiedenen Formaten ab (auch in „Philips UDF (ASCII)“).
- c) Machen Sie sich mit GUF15 mit dem Diffraktogramm vertraut.
Was fällt Ihnen auf? Diskutieren Sie Ihre Beobachtungen mit dem Betreuer!
- d) Lesen Sie Ihren Datensatz (Format Philips UDF (ASCII)) in den PHILIPS HIGH-SCORE ein und starten Sie eine Suche in der Datenbank.

4.3 Auswertung

α -D-Glucose kristallisiert als Monohydrat in der Raumgruppe $P2_1$, die Gitterparameter sind gegeben als $a = 8.803(1) \text{ \AA}$, $b = 5.085(1) \text{ \AA}$, $c = 9.708(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 97.67(1)^\circ$ und $\gamma = 90^\circ$ oder wasserfrei in der Raumgruppe $P2_12_12_1$, und folgenden Gitterparametern $a = 10.36(2) \text{ \AA}$, $b = 14.84(2) \text{ \AA}$, $c = 4.97(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ und $\gamma = 90^\circ$. Kauft man Dextrose in einer Drogerie so erhält man meistens die wasserhaltige Form. Diese kann sich jedoch leicht in die wasserfreie Form umwandeln, wenn man die Substanz über längere Zeit im Exsikkator aufbewahrt. Diskutieren Sie mit ihrem Betreuer welche Form Sie gerne messen möchten und begründen Sie dies anhand von Symmetrie bzw. Anzahl der zu verfeinernden Atome.

4.3.1 Gitterparameter und Indizierung

Vor der eigentlichen Strukturverfeinerung müssen die Peakprofile angepasst werden, was im sogenannten „LE BAIL fitting“ passiert. Lesen Sie dazu Ihre Messdaten in JANA2006 ein, geben Sie die entsprechenden Informationen zur Beschreibung Ihres Experimentes an (Cu-K α_1 –Strahlung, Ge(111)–Monochromator), starten Sie den „LeBail-Fit Wizard“.

Zur Profilanpassung kann man in den folgenden Schritten vorgehen (am besten langsam Schritt für Schritt, auch wenn es langweilig ist, da sonst das Programm abstürzt):

- Schließen Sie geeignete Bereiche am unteren und oberen Ende Ihres Diffraktogramms aus (z.B. bis 9° und ab 110°).
- Geben Sie den Skalierungsparameter und den Untergrund frei (beschreiben Sie ihn mit Legendre-Polynomen und 20 Termen).
- Geben Sie die Nullpunktskorrektur (Parameter **sycos**) frei.
- Geben Sie die Gitterparameter frei.
- Geben Sie die Peak-Breite (Parameter **GW**) frei.
- Ändern Sie die Profil-Funktion in pseudo-Voigt und geben den Parameter **Lx** frei.
- Aktivieren Sie die Korrektur zur „Axialen Divergenz“ (Startwert zur Verfeinerung für $S/L = 0.020$ und fester Wert für $H/L = 0.0137$).
- Geben Sie für die Peak-Breite den Parameter **GU** frei.

Berechnen Sie mit den verfeinerten Gitterparametern die 2θ -Werte für die Peaks zu den Netzebenen (101), (200), (210), (400) und (410) und stellen Sie das Ergebnis in einer Tabelle dar. Beschriften Sie in Ihrem Diagramm die entsprechenden Peaks mit den LAUEindizes! Im monoklinen Kristallsystem (\mathbf{b} als monokline Achse, d.h. $\alpha = \gamma = 90^\circ$) lautet die Beziehung zwischen Netzebenenabstand d_{hkl} und den Gitterparametern a , b , c und β :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \cdot \sin^2(\beta)} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \cdot \sin^2(\beta)} - \frac{2hl \cdot \cos(\beta)}{ac \cdot \sin^2(\beta)}$$

4.3.2 Die Molekül- und die Kristallstruktur von α -D-Glucose

Die Atomkoordinaten von α -D-Glucose erhalten Sie von Ihrem Betreuer. Diskutieren Sie die Bedeutung der einzelnen Parameter und machen Sie sich sowohl mit der Molekül- (Abbildung 4), als auch mit der Kristallstruktur von Glucose vertraut (wo ist z.B. die 2_1 -Schraubenachse und wie wirkt sie sich auf die Struktur aus?)! Stellen Sie dazu die Kristallstruktur mit dem Programm MOLECOOLQT oder MERCURY graphisch dar und identifizieren Sie sowohl die einzelnen Atome, als auch die Bindungslängen zu den Nachbaratomen. Vergleichen Sie Ihre Werte mit denen aus Tabelle 3. Wo sind die Wasserstoffatome?

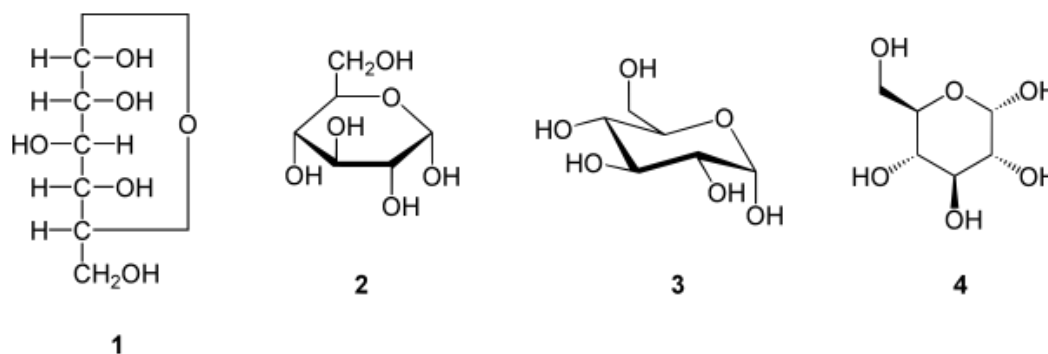


Abbildung 4: Schematische Darstellungen der Molekülstruktur von $C_6H_{12}O_6$, α -D-Glucose in (1) Tollens/Fischer- (2) Haworth- (3) Sessel-Darstellung (4) stereochemischer Ansicht.

Die Strukturverfeinerung wird ebenfalls mit dem Programm JANA2006 mittels einer RIETVELDverfeinerung durchgeführt. Speichern Sie dafür Ihre Profilverfeinerung unter einem neuen Namen ab.

Tabelle 3: Typische Bindungslängen einiger kovalenter Bindungen.

Bindungstyp	Länge (Å)	Bindungstyp	Länge (Å)
$C_{sp^2} = C_{sp^2}$	1.34	$C_{sp^2} = O$	1.21
$C_{sp^2} - C_{sp^2}$	1.45	$C_{sp^2} - OH$	1.35
$C_{sp^2} - C_{sp^3}$	1.49	$C_{sp^2} - O -$	1.35
$C_{sp^3} - C_{sp^3}$	1.52	$C_{sp^3} - OH$	1.43
		$C_{sp^3} - O -$	1.45

Dazu muss zuerst die Struktur definiert, d.h. Raumgruppe, Atomformfaktoren, Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle u.s.w. müssen importiert bzw. eingegeben werden.

Es empfiehlt sich für die folgende Verfeinerung den „Damping Factor“ auf einen kleinen Wert (z.B. 0.1111) zu setzen und die Option auszuschalten, die alle Atome mit zu grossen ADPs deaktiviert.

Nach Eingabe der Atompositionen läuft die Verfeinerung, „RIETVELDverfeinerung“, wieder schrittweise ab:

- Der Skalierungsfaktor wird freigegeben, die Gitter- und Profilparameter werden festgehalten, genauso wie Atompositionen (x, y, z) und ADP (U_{iso}).
- Definieren Sie erst „bond restraints“ unter Zuhilfenahme der Werte in Tabelle 3 mit den „s.u.“ als jeweils 0.01 Å.
Passen Sie dann die Atompositionen (x, y, z) an.
- Passen Sie die ADP (U_{iso}) an.
- Ändern Sie die ADP von isotrop nach anisotrop (harmonisch).
- Fügen Sie die Wasserstoffatome mittels „riding model“ ein.
- Setzen Sie den „Damping Factor“ zurück auf 1.

Jetzt sollten die R -Werte alle unter etwa 0.100 liegen. Notieren Sie alle Werte für Ihr Protokoll. Warum stimmen das gemessene und das berechnete Profil nicht ganz überein?

Stellen Sie die von Ihnen verfeinerte Kristallstruktur mit dem Program MOLE-COOLQT oder MERURY graphisch dar. Zeichnen Sie auch die Packung der Struktur

entlang der kristallographischen **c**-Achse und erklären Sie, was man unter „Packung“ versteht.

Berechnen Sie die intra- und intermolekulare Atomabstände und -winkel und vergleichen Sie diese mit den Werten in Tabelle 3. Gibt es Wasserstoffbrückenbindungen in dieser Struktur?

4.3.3 Beurteilung der Messung

Wie beurteilen Sie die gewonnenen Ergebnisse? Welche Messparameter könnten variiert bzw. optimiert werden? Was wollen Sie sonst noch sagen?

