

Physikalisches Fortgeschrittenenpraktikum

Strukturbestimmung

– *Auswertung* –

Armin Burgmeier Robert Schittny

1 Anfertigen der Pulverprobe

Wir erhielten vom Betreuer die Substanz Lithiumfluorid (LiF) mit einer Dichte von $\rho = 2,639 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Diese füllten wir in eine 0,5 mm dicke Glaskapillare und vergewisserten uns unter dem Mikroskop, dass der vorhandene Raum gut vom Pulver ausgefüllt ist. Dann justierten wir die Kapillare so in der Kamera, dass sie ohne Positionsverschiebungen um die Längsachse gedreht werden konnte. Wir ließen die Probe während der Aufnahme rotieren, um eine bessere Verteilung aller möglichen Ausrichtungen des Kristalls zu erreichen.

2 Erstellen der Aufnahme

Schließlich legten wir den Film in die Kamera ein und starteten die Aufnahme. Die Röntgenstrahlung wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 40 kV erzeugt. Nach etwa 60 Minuten Belichtungszeit entnahmen wir den Film der Kamera und entwickelten ihn. Auf dem Film sind wie erwartet mehrere Streifen, die Ausschnitte von Kreisen darstellen, ihre Position haben wir in der Tabelle im Anhang vermerkt.

3 Indizierung des aufgenommenen Pulverdiagramms

Jeder Kreis hinterlässt zwei Streifen auf der Aufnahme, einen links und einen rechts von dem Loch, durch das der Strahl trat. Die Position des linken Streifens kennzeichnen wir mit l , die des rechten Streifens mit r .

3 Indizierung des aufgenommenen Pulverdiagramms

Es fällt auf, dass der Wert $(r + l)/2$ im Vor- und im Rückstrahlbereich für alle Streifenpaare derselbe ist. Dies deutet darauf hin, dass die abgelesenen Positionen konsistent sind, da sie alle am gleichen Ort gestreut wurden.

Da der Film 180 mm lang und den vollen Winkel 2π in der Filmkammer abgedeckt hat, entspricht 1 mm auf dem Film zwei Grad. Der Abstand zwischen zwei zusammengehörigen Streifen $r - l$ ist dann also gerade der Streuwinkel 2ϑ . Im Rückstrahlbereich ist darauf zu achten, dass $180 - (r - l)$ den gesuchten Winkel darstellt, wie man sich an folgender Abbildung leicht klar macht:

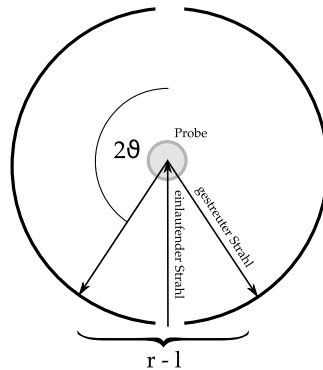


Abbildung 1: Zusammenhang zwischen $r - l$ und 2ϑ im Rückstrahlbereich

Für kubische Kristalle gilt für konstruktive Interferenz

$$\sin^2(\vartheta) = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (1)$$

mit dem Gitterparameter a und den Millerschen Indizes (hkl) .

Teilen wir diese Gleichung für zwei unterschiedliche Reflexe durch sich selbst, so sehen wir, dass das Verhältnis zweier $\sin^2(\vartheta)$ -Werte dem Verhältnis von zwei ganzen Zahlen entsprechen muss.

Da $\sin^2(\vartheta)$ des zweiten gerade die Hälfte des dritten Reflexes zu sein schien, haben wir uns entschieden, alle $\sin^2(\vartheta)$ -Werte durch den des zweiten zu teilen. Weitere Multiplikation mit 4 ergab für nahezu alle Reflexe nur geringe Abweichungen von ganzen Zahlen. Lediglich für den ersten Reflex trifft dies nicht zu. Da dieser allerdings sehr schwach ist gehen wir davon aus, dass er Teil des Untergrunds oder auf eine andere Störung zurückzuführen ist. Daher berücksichtigen wir ihn in den folgenden Betrachtungen nicht weiter.

Die letzten beiden Reflexe haben den gleichen Wert für $h^2 + k^2 + l^2$. Außerdem liegen sie so nahe beieinander, dass es vernünftig ist, davon auszugehen, dass es sich dabei um nur einen Reflex handelt, der wegen der geringfügig verschiedenen Wellenlänge der $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ -Strahlung aufgespalten wurde. Aufgrund der sehr geringen Wellenlängendifferenz dieser Aufspaltung, fallen bei niedrigeren Streuwinkel die gestreuten Strahlen ununterscheidbar aufeinander.

4 Formeleinheiten in der Elementarzelle

Für jeden so gefundenen Wert für $(h^2 + k^2 + l^2)$ können wir die Gitterkonstante a bestimmen. Für den aufgespaltenen Reflex verwenden wir den Wert der Wellenlänge von $K\alpha_1$ (1,54051 Å) bzw. den von $K\alpha_2$ (1,54433 Å) und für alle anderen den Mittelwert 1,5418 Å. Als Mittelwert und Standardabweichung für a erhalten wir

$$a = (4,0251 \pm 0,0076) \text{ \AA} , \quad (2)$$

woraus sich auch direkt das Volumen der Elementarzelle ergibt:

$$V = (65,211 \pm 0,371) \text{ \AA}^3 \quad (3)$$

4 Formeleinheiten in der Elementarzelle

Ist das Volumen der Elementarzelle bekannt, so kann mit Hilfe der Beziehung

$$Z = \frac{\rho V N_A}{M} \quad (4)$$

die Zahl Z der Formeleinheiten pro Elementarzelle bestimmt werden. Die Dichte von LiF beträgt $\rho = 2,639 \text{ g/cm}^3$, die molare Masse 26g/mol. Daraus ergibt sich

$$Z = 3,99 \approx 4 \quad (5)$$

Die Zahl der Formeleinheiten muss eine ganze Zahl sein. Dieser Tatsache trägt unser Wert für das Elementarzellvolumen Rechnung. Da 4 aber ein Vielfaches von der Zahl der Formeleinheiten in einem primitiv kubischen Gitter (1), als auch der in einem kubisch innen-zentrierten (2) und einem kubisch flächen-zentrierten (4) entspricht, können wir darüber noch keine eindeutige Aussage machen.

5 Fehlende Reflexe und Auslöschungen

Betrachten wir die (hkl) -Werte unserer Reflexe, so stellen wir fest, dass entweder alle drei Indizes gerade oder alle ungerade sind. Solche mit gemischten Indizes treten nicht auf. Somit kann es sich bei unserer Probe nicht um ein primitives kubisches Gitter handeln, da es hierbei keine Auslöschungen gibt und somit auch Reflexe mit „gemischten“ (hkl) auftreten müssten.

Ein kubisch innen-zentriertes Gitter können wir auch ausschließen, da hierfür beispielsweise der Reflex (200) nach der Auslöschungsregel $h+k+l \neq 2n$ unterdrückt sein müsste, wir ihn allerdings beobachten konnten.

Die Auslöschungsregeln für ein flächen-zentriertes Gitter sind $h+k \neq 2n$, $h+l \neq 2n$ und $k+l \neq 2n$. Da alle Indizes eines (hkl) -Werts aber entweder gerade oder ungerade sind, ist keine dieser Bedingungen erfüllt. Keiner der beobachteten Reflexe sollte also nach der Theorie ausgelöscht sein. Dies legt nahe, dass es sich bei LiF tatsächlich um eine kubisch flächen-zentrierte Struktur handelt.

6 Strukturvorschlag

Gehen wir von einer Koordinationszahl von jeweils 6 aus (in den anderen Fällen ist das Verhältnis der Radien noch größer), so beträgt der Ionenradius der größeren Flourid-Ionen $r_K = 1,33 \text{ \AA}$ und der die Lithium-Ionen $r_L = 0,76 \text{ \AA}$. Damit ergibt sich ein Verhältnis von

$$\frac{r_L}{r_K} = 0,57 \quad (6)$$

Das optimale Verhältnis zur Auffüllung der Oktaederlücken der fcc-Struktur beträgt 0,414, das der Tetraederlücken 0,225. Wir gehen also eher davon aus, dass die Lithiumatome die Oktaederlücken des aus Flouratomen bestehenden fcc-Gitters besetzen. Unser Strukturvorschlag ist also

Position der F^- -Ionen	Position der Li^+ -Ionen
0, 0, 0	$\frac{1}{2}, 0, 0$
$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$1, \frac{1}{2}, 0$
$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$1, 0, \frac{1}{2}$
$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Tabelle 1: Strukturvorschlag für LiF

7 Strukturfaktor und Vergleich mit den Intensitäten

Mit den Atomformfaktoren $f = 2$ für Lithium und $f = 10$ für Flour (ausgehend von der Zahl der Außenelektronen) können wir auf Basis unseres Strukturvorschlags für alle Reflexe den Strukturfaktor

$$F = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (7)$$

anegeben, der auch in der Auswertungstabelle im Anhang aufgeführt ist. Dabei ist zu berücksichtigen dass die Atomformfaktoren eigentlich auch noch vom Reflexionswinkel ϑ abhängen. Wir können also nur benachbarte Reflexe auf diese Weise sinnvoll vergleichen.

Nun quadrieren wir den Strukturformfaktor und korrigieren ihn durch die Multiplizität M und den ϑ -abhängigen Lorentz- und Polarisationsfaktor LP (siehe Vorbereitung). Zur besseren Übersicht normieren wir den so gewonnenen Wert so, dass der kleinste Wert gerade 1 ist.

Um unseren Strukturvorschlag zu verifizieren, vergleichen wir nun den ausgerechneten Intensitätswert mit der beobachteten Intensität der Interferenzstreifen auf dem Film, die wir von vw (sehr schwach) bis ss (sehr stark) klassifiziert haben.

Es fällt auf, dass es keine signifikanten Abweichungen in der beobachteten Intensität gibt, wenn sich die Intensitätswerte zweier benachbarter Reflexe nicht stark voneinander

unterscheiden. So haben die ersten beiden als sehr stark klassifizierten Streifen Intensitätswerte von 4,1 und 3,3. Der nächste, nur noch „starke“, Streifen hat zwar einen Wert von 3,5, ist aber auch weiter entfernt. Der Vergleich mit einem ihm näheren Streifen passt dann wieder. Ähnlich verhält es sich mit den anderen Reflexen.

8 Ergebnis

Insgesamt beschreibt unser Strukturvorschlag die beobachteten Intensitäten der einzelnen Reflexe hinreichend gut. Wir kommen somit zu dem Ergebnis, dass LiF aus zwei ineinandergeschachtelten fcc-Strukturen besteht, jeweils mit den Lithium-Atomen in den Oktaederlücken der von den Fluor-Atomen aufgespannten Struktur.

Der Elementarzellinhalt sieht damit so aus:

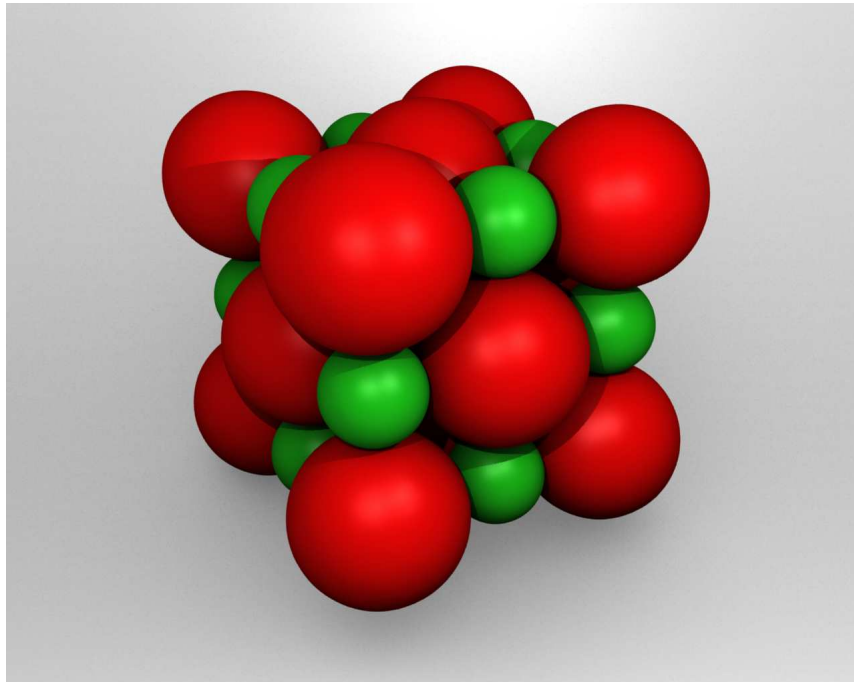


Abbildung 2: Elementarzellinhalt von LiF . Die roten Kugeln stellen Fluor dar, die Grünen stehen für Lithium.

Wie man sieht hat jedes Atom sechs nächste Nachbarn des jeweils anderen Typs. Die Koordinationszahl beträgt also sowohl für Fluor als auch für Lithium 6.

Da die Lückenatome jeweils auf den Verbindungslinien des fcc-Gitters sitzen, ist der kürzeste Atomabstand der Kristallstruktur gerade die Hälfte des Abstands zwischen zwei Eckpunkten des Gitters. Somit ist

$$r_{Shortest} = \frac{a}{2} = (2,0125 \pm 0,0038) \text{ \AA} \quad (8)$$