

Diffuse Röntgenstreuung an
Molekülkristallen

Diplomarbeit

vorgelegt von

Richard Schubert

Universität Bayreuth

Lehrstuhl für Experimentalphysik I

Tag der Einreichung 12.10.87

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Kalus

Zweitgutachter: Prof. Dr. E. Dormann

Inhaltsverzeichnis	1
Einleitung	3
1. Beschreibung des experimentellen Aufbaus	7
1.1. Verwendete Meßapparatur	7
1.1.1. Strahlengang	7
1.1.2. Diffraktometer	8
a) Aufbau	8
b) Strahlengang	9
1.1.3. Justierung der Apparatur	11
1.1.4. Meßelektronik	12
a) Steuerung und Datenerfassung	13
b) Signalverarbeitung	13
1.2. Ansteuerungssoftware	15
1.2.1. Kristall im Röntgenstrahl - Reziprokes Gitter	15
1.2.2. Geometrie im reziproken Gitter	19
1.2.3. Erstellte Meßprogramme	23
1.3. Justiere" der Probe	25
1.3.1. Grundlegende Überlegungen	25
1.3.2. Durchführung der Probenjustierung	26
2. Meßergebnisse	29
2.1. Oberblicksmessungen	29
2.2. Messung der a-Bereiche (Unkorrelierte diffuse Streuung)	34
2.3. Messung der n-Bereiche (Korrelierte diffuse Streuung)	37
2.4. Überprüfung der Meßergebnisse	41
2.4.1. Konsistenz der Röntgenmessungen an versch. Kristallen	41
2.4.2. Vergleich mit Neutronenmessungen	42

3.	Korrektur der Meßwerte	44
3.1	Ideale und nichtideale Streubedingungen	44
3.2.	Korrekturmöglichkeiten bei nichtideale" Streubedingungen	46
3.2.1.	Korrektur an den Peaks	46
3.2.2.	Geometrisches Modell	47
4.	Analyse der Meßergebnisse	51
4.1.	Ziel dieser Betrachtungen	51
4.2.	Interpretation der γ -Bereiche	54
4.3.	Interpretation der κ -Bereiche	67
4.3.1.	Allgemeines	67
4.3.2.	Intensitätsbetrachtungen über die x-Bereiche	68
4.3.3.	Genauer untersuchte n-Bereiche	70
4.3.4.	Modell der Dipolstörung	76
	Literatur	79
	Zusammenfassung	82

Einleitung

Seit vielen Jahren werden kristalline Festkörper mit einer Vielzahl von spektroskopischen Methoden untersucht. Ihr regelmäßiger Aufbau (Kristallgitter) erleichtert die theoretische Beschreibung ganz wesentlich. Aufgrund des sehr guten theoretischen Verständnisses konnten Viele neue Anwendungsgebiete wie z.B. integrierte Schaltungen. Solarzellen USW. verbessert werden. Als jüngster Erfolg ist in diesem Rahmen natürlich auch die Hochtemperatursupraleitung zu nennen. Man hat. auch aufgrund der schwierigeren theoretischen Modelle. lange Zeit Festkörpern, die nicht kristallin aufgebaut sind, sehr wenig Aufmerksamkeit gewidmet. Andererseits haben gerade diese amorphen Substanzen oft Eigenschaften, die sie fiir eine industrielle Anwendung wesentlich attraktiver machen als entsprechende Kristalle. SO ist es z.B. möglich, Solarzellen aus amorphen Silizium zu fertigen. die wesentlich billiger sind als ihre kristallinen Gegenstücke. Auch haben viele Kunststoffe, die heute zum Einsatz kommen. amorphe Struktur Es gibt viele Versuche. Theorien über amorphe oder allenfalls teilkristalline Substanzen aufzustellen. Alle sind aber bisher nur ansatzweise Lösungen. Von einem so geschlossen Bild wie bei den kristallinen Festkörpern ist man noch weit entfernt.

Es sollte nun sehr interessant sein, Stoffe zu untersuchen, die gewissermaßen eine Zwischenstellung zwischen amorph "nd kristallin einnehmen. Das in dieser Arbeit näher betrachtete 2.3-Dimethylnaphthalin (2,3-DMN) bildet Kristalle, die analog dem Naphthalin (Mottenpulver) aufgebaut sind. Es existiert hier aber eine sogenannte dipolare Unordnung. Der Ort jedes Moleküls ist fest vorgegeben, seine Orientierung ist aber in gewissen Grenzen noch offen. Die Methylgruppen können entweder im Kristall nach "oben" oder nach "unten" zeigen.

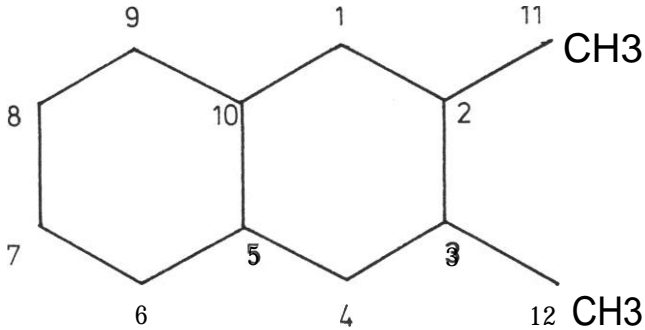


Abb.1

Das untersuchte 2.3-Dimethylnaphthalin geht durch Substitution von zwei Wasserstoffatomen durch Methylgruppen aus dem Naphthalin (zwei Benzolringel hervor).

Die Theorie der Röntgenstreuung besagt nun, daß ein Kristall mit perfekter Translationssymmetrie aufgrund der periodischen Anordnung seiner Grundbausteine die Röntgenstrahlen nur unter ganz bestimmten Winkeln streut (Bragg-Winkel) Es zeigt sich, daß ein Abweichen von der völligen Ordnung zum Auftreten von diffuser Streuung zwischen den scharfen Reflexen führt. Ziel dieser Arbeit ist es nun, durch das Vermessen dieser diffusen Streuung Rückschlüsse auf die Art der Unordnung zu ziehen. Eine Erleichterung bestand darin, daß die Gitterparameter und die mittleren Moleküllagen dieses Kristalls bereits gut untersucht waren, und hier sofort mit dem Vermessen der diffusen Streuung begonnen werden konnte.

Ein Sm Lehrstuhl vorhandenes Zweikreisdiffraktometer, das für Pulvermessungen ausgelegt war, wurde so ergänzt, daß mit ihm auch Einkristalle vermessen werden können. Es mußte hierzu ein umfangreiches Meßprogrammpaket erstellt werden, das die notwendige Ansteuerung der Apparatur für die Justierung und die darauf folgenden Messungen ermöglicht. Mit der so erweiterten Apparatur wurden Messungen in den drei Hauptstreuungsebenen des Kristalls bei Raumtemperatur und unter Normaldruck durchgeführt. Ein anderer Mitarbeiter des Lehrstuhls führte mit demselben Kristall diffus-elastisch Neutronenstreuungen durch, wodurch die Möglichkeit bestand, die gewonnenen Ergebnisse zu vergleichen. Die graphische Darstellung und Auswertung der Meßdaten wurde auf einer VAX 8600 am Rechenzentrum der Universität Bayreuth vorgenommen. Hier wurden auch zahlreiche Simulationsrechnungen durchgeführt, deren Vergleich mit den Meßergebnissen Rückschlüsse auf die innere Struktur des untersuchten Kristalls zuließen. Es wurden im wesentlichen zwei Arten der diffusen Streuung gefunden und untersucht. Zum einen gibt es ausgedehnte diffuse Bereiche im reziproken Raum mit relativ wenig Struktur (im weiteren als g-Bereiche bezeichnet). Diese konnten durch die unkorrelierte Streuung der im Sinne von "up" und "down" statistisch angeordneten Moleküle gedeutet werden. Auf diese Weise konnte die Größenordnung der mittleren statischen Verkippung der Moleküle ermittelt werden. Zum anderen gibt es aber auch diffuse Streuung, die um gewisse Peaks konzentriert ist (im weiteren als r-Streuung bezeichnet). Auch diese Bereiche wurden näher untersucht. Ihre Ursache ist in einer lokalen korrelierten Gitterverzerrung zu sehen, die durch den statistischen Einbau der Moleküle (up/down) verursacht wird. Die Reichweite dieser Gitterverzerrungen dürfte nur wenige Gitterperioden betragen. In einem ersten Schritt wurden die Messungen qualitativ ausgewertet.

Die durchgeführten Messungen können nur als ein Beginn auf dem Weg zum Verständnis des inneren Aufbaus vom 2,3-DMN-Kristall gesehen werden. Eine konsequente Weiterführung würde

sowohl in quantitativ gut auswertbaren Röntgenmessungen bei anderen Temperaturen als auch in weiteren Neutronenmessungen bestehen.

Diffuse X-ray scattering on molecular crystals

Richard Schubert, diploma work, 84 pages, 51 figures, University of Bayreuth / Germany, Oct. 1987

Abstract

The diffuse X-ray scattering of 2,3-dimethyl-naphthalene has been measured in all three scattering planes. Overview measurements show two distinct kinds of diffuse scattering. First, there is a diffuse scattering which is observed over wide areas of the reciprocal lattice. It is caused by the practically statistical orientation of the molecules in the lattice (up/down). Comparing the measurement results with many calculated scattering diagrams an average statistical tilt of the molecules could be derived. The second kind of diffuse scattering is concentrated near the Bragg peaks. Analyzing these areas, it was possible to derive first values of the scale length of local lattice distortions. These local lattice distortions are caused by the statistical orientation of the molecules. X-ray measurements do not allow to determine, whether the scattering is elastic or inelastic. Elastic scattering is linked to static distortions, inelastic scattering to dynamic distortions (phonons). Comparing the results with diffuse-elastic neutron scattering measurements, which have been performed by another collaborator of the institute, the static nature of the lattice distortions could be verified. Thus, an essential assumption of the used model could be confirmed.

whole text, in German:

This PDF-file has been created by OCR. If you have any doubts about the correct conversions of indices etc. you might want to consult the original scanned paper also provided online in the publication list indicated below.

R. Schubert has started up his own business in Berlin in January 2002 and can currently be contacted at:

fon: +49 30 / 6120 1336

mobile: +49 172 / 3235121

www.schubertconsulting.de

rs@schubertconsulting.de

Further material relating to non-contact sensing and microwave measurement can be found in the publication list (papers: 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 18):

http://www.stereoscopicsscanning.de/Portrait/portrait_links.html

Some of the papers are available online others are available upon request.