

Kristalstructuur

Aanvullingen en werkcollege opgaven

kwartaal 6

2009-2010

Onderwijsinstituut Moleculaire Wetenschappen

prof.dr. Elias Vlieg

FMM5 Inleiding gecondenseerde materie

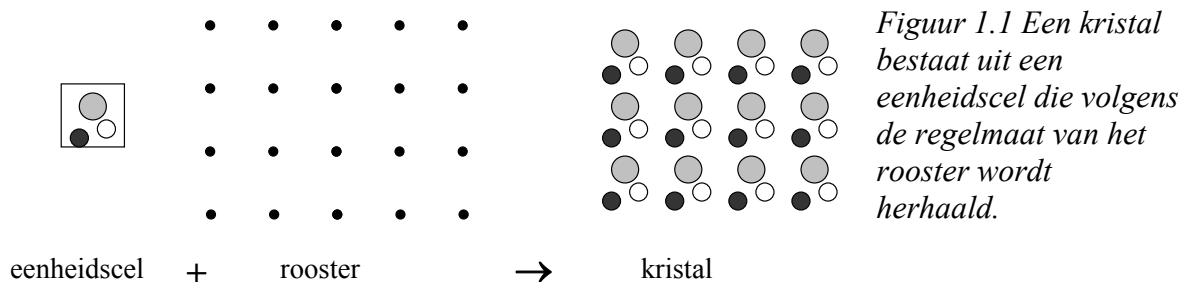
Inhoud

Aanvulling bij hoofdstuk 20 “The Solid State” uit Atkins’ Physical Chemistry	3
1 Kristallen en symmetrie	3
2 Notaties voor richtingen en vlakken in kristallen.....	8
3 Reciproke rooster	11
4 Röntgendiffractie.....	15
5 Absolute configuratie + randdislocaties.....	18
Werkcollege opgaven.....	21
Voorbeeldtentamen	34
Tentamenstof.....	36

Aanvulling bij hoofdstuk 20 “The Solid State” uit Atkins’ Physical Chemistry

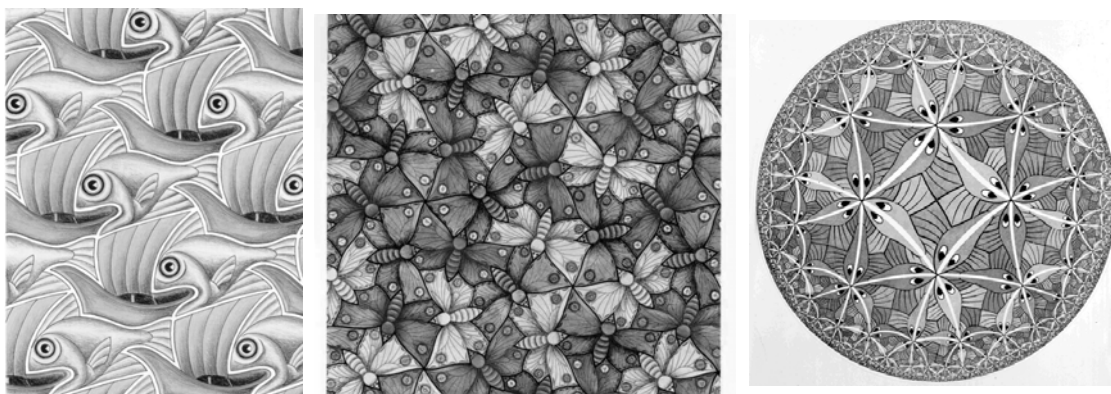
1 Kristallen en symmetrie

Een kristal is een vaste stof waarin de atomen en/of moleculen op een volledig regelmatige manier zijn gerangschikt. Een kristal is opgebouwd uit een eenheidscel die zich in alle richtingen herhaald. Een eenheidscel wordt beschreven door roostervectoren **a**, **b** en **c** (ook wel als **a**₁, **a**₂ en **a**₃ geschreven) met onderlinge hoeken α , β en γ . De regelmatige rangschikking van de eenheidscellen betekent dat een kristal voldoet aan *translatiesymmetrie* (langs de roostervectoren **a**, **b** en **c**). De punten waarop de eenheidscel zich herhaald vormen het kristal *rooster*, dit is een wiskundige abstractie van de translatiesymmetrie. Vanwege deze definitie, is elk roosterpunt identiek, met een identieke omgeving. In zekere zin is een kristal de som van een eenheidscel en een (bijpassend) kristalrooster, zie figuur 1.1. De eenheidscel bevat de echte atomen/moleculen, het rooster bestaat uit wiskundige punten.



Het kost soms enige moeite om de translatiesymmetrie in een kristal te ontdekken, en in sommige, ogenschijnlijk regelmatige patronen ontbreekt translatiesymmetrie volledig. Het grafische werk van Escher is een veel gebruikte manier om dit te illustreren. In figuur 1.2 staan drie regelmatige patronen, maar de meest rechtse heeft geen translatiesymmetrie en is dus geen ‘kristal’.

Er blijken slechts een beperkt aantal soorten kristalroosters mogelijk te zijn (in drie dimensies). Dit kun je afleiden door gebruik te maken van een zeer krachtig principe dat je in heel veel natuurwetenschappelijke disciplines tegenkomt: symmetrie. Als er geen enkele symmetrie in het rooster zit, zijn alle roostervectoren en hun onderlinge hoeken ongelijk. Dit is het zogenaamde trikliene rooster. Een twee-tallige as (rotatie rond 180°) geeft een monoklien rooster, een drie-tallige as een trigonaal rooster, etc. Tabel 1 laat de zeven kristalklassen zien die je op deze manier kunt maken.



Figuur 1.2. Drie gravures van Escher die ieder een regelmatige structuur hebben. Alleen de eerste twee hebben translatiesymmetrie en zijn dus als kristallen te beschouwen. De eenheidscel van de middelste is overigens niet zo gemakkelijk te vinden.

Bij veel van deze kristalklassen hoort meer dan één kristalrooster. Allemaal hebben ze een zogenaamd primitief (P) rooster, waarbij elke eenheidscel precies één roosterpunt heeft. Er zijn echter ook roosters mogelijk die dezelfde symmetrie hebben, maar die meer dan één roosterpunt per eenheidscel hebben, bijvoorbeeld één punt in het midden (Inwendig gecentreerd, I), op elk zijvlak een extra roosterpunt (Face centred, F), of op één van de zijvlakken (C). Ook in deze gevallen hebben al deze roosterpunten een identieke omgeving. Niet alle kristalklassen hebben dezelfde varianten, bijvoorbeeld een C-rooster voor een triklien rooster geeft opnieuw een triklien rooster met dezelfde symmetrie (namelijk: geen), en dus is dit geen nieuw rooster. Door zorgvuldig al de mogelijkheden na te gaan, blijken er 14 zogenaamde Bravais roosters mogelijk te zijn (zie figuur 20.8 in Atkins).

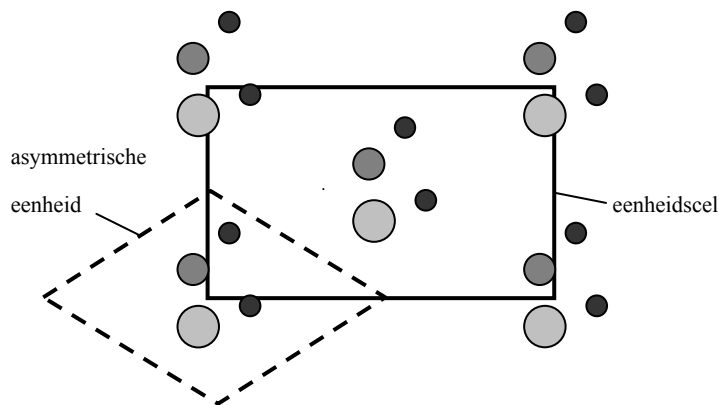
Tabel 1 Overzicht van de 7 kristalklassen en de bijbehorende 14 Bravais roosters

kristalklasse	Symmetrie	Roostervectoren	Bravais roosters
kubisch	vier 3-tallige assen	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P I F
tetragonaal	één 4-tallige as (c -as)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P I
orthorombisch	drie loodrechte 2-tallige assen	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P I C F
trigonaal	één 3-tallige as	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R (rombisch) (P \equiv hexagonaal P)
hexagonaal	één 6-tallige as (c -as)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
monoklien	2-tallige as (b -as)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P C
triklien	geen	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P

Van de niet-primitieve roosters kunnen steeds primitieve roosters gemaakt worden, maar dan is de symmetrie vaak niet meer goed zichtbaar. Daarom worden ‘voor het gemak’ vrijwel altijd de standaard Bravais roosters gebruikt. Voor een kubisch F rooster wordt vaak de aanduiding fcc (face-centred cubic) gebruikt, en voor een kubisch I rooster de naam bcc (body-centred cubic).

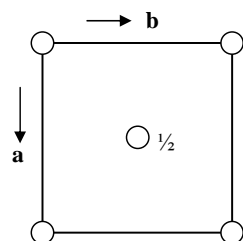
Als een kristalrooster meer dan één roosterpunt heeft, komen dezelfde groepen van atomen/moleculen dus meer dan één keer voor in een eenheidscel. Het minimale deel van een kristalstructuur waaruit het volledige kristal kan worden opgebouwd, wordt de *asymmetrische eenheid* genoemd. Figuur 1.3 laat dit zien (in 2 dimensies) voor een gecentreerd rooster. Een fcc kristal (in 3 dimensies!) is bijvoorbeeld opgebouwd uit vier asymmetrisch eenheden.

Het is gebruikelijk om de posities van de atomen in een eenheidscel te schrijven als



Figuur 1.3 Een gecentreerd rechthoekig rooster heeft twee asymmetrische eenheden per eenheidscel.

fracties van de drie roostervectoren. Een atoom met positie $0.12\mathbf{a}+0.76\mathbf{b}-0.43\mathbf{c}$ heeft dus als fractionele coördinaten $(0.12,0.76,-0.43)$. Een kubisch I rooster heeft in deze notatie roosterpunten op de posities $(0,0,0)$ en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Een grafische weergave van de atoomposities in drie dimensies is vaak lastig, en daarom worden kristalstructuren ook wel als projecties weergegeven. Figuur 1.4 laat het bovenaanzicht zien van een bcc kristal. De posities langs de \mathbf{a} en \mathbf{b} as kunnen worden afgelezen, de positie langs de \mathbf{c} as (de ‘hoogte’) wordt naast het bijbehorende atoom gezet.



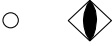



Figuur 1.4 Projectie van een kristal met kubisch I-rooster.

Een specifiek Bravaisrooster betekent dat het kristal een bepaalde symmetrie heeft, maar de rangschikking van de atomen in een eenheidscel kan zodanig zijn dat er nog meer symmetrie in het kristal aanwezig is: spiegelvlakken, inversiepunten, rotatie-assen, glijspiegelvlakken en schroefassen (zie Tabel 2). De symmetrie kan ook lager zijn, zo heeft het kristal in figuur 1.3 geen 2-tallige as, maar het rooster wel. Door de Bravais roosters te

combineren met alle mogelijke symmetrie operaties die daarmee consistent zijn, kunnen in totaal 230 verschillende *ruimtegroepen* worden gedefinieerd. Dit hoogtepunt van de klassieke kristallografie werd rond 1890 voltooid door drie wetenschappers, onafhankelijk van elkaar. Al deze gegevens zijn te vinden in de “International Tables for Crystallography, Vol. A”, een belangrijk handboek voor kristallografen. Bij dit inleidend college komen deze symmetrie eigenschappen alleen kort aan de orde; in het mastervak “Advanced Crystallography” komt dit wel aan bod.

Tabel 2 Mogelijke symmetrie operaties voor kristallen

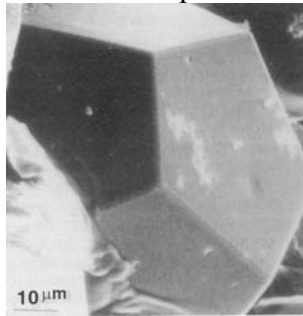
symmetrie operatie	tekst symbool	grafisch symbool
spiegelvlak	m	
rotatie-as	2, 3, 4, 6	
inversie-punt of inversie-as	$\bar{1}$ $\bar{4}$	
glijspiegelvlak = spiegeling + translatie	richting van de translatie (bijv. <i>a</i> voor <i>a</i> -as)	
schroefas = rotatie + translatie	2 ₁ , 3 ₁ , 3 ₂ , 4 ₁ , 4 ₂ , 4 ₃ , 6 ₁ , 6 ₂ , 6 ₃ , 6 ₄ , 6 ₅	zie “International Tables for Crystallography, Vol. A”

Veel macroscopische eigenschappen van een kristal, zoals optische breking of elektrische geleiding, worden bepaald door de symmetrie van het kristal. Translatiesymmetrie (zoals een schroefas of een I-rooster) die eventueel een onderdeel van een ruimtegroep is, zal niet in de macroscopische eigenschappen terug te vinden zijn. De macroscopische symmetrie van een kristal heet de puntsymmetrie. Van een ruimtegroep kan de puntsymmetrie gevonden worden door alle symmetrie elementen met translatie weg te laten. De 230 ruimtegroepen blijken dan in 32 verschillende *puntgroepen* onder te verdelen zijn. Het weglaten van de translatiesymmetrie in kristalroosters reduceert op soortgelijke wijze de 14 Bravaisroosters tot de 7 kristalklassen. Samengevat:

	<i>inclusief translatie</i>	<i>zonder translatie</i>
<i>kristalrooster</i>	14 Bravaisroosters	7 kristalklassen
<i>kristalsymmetrie</i>	230 ruimtegroepen	32 puntgroepen

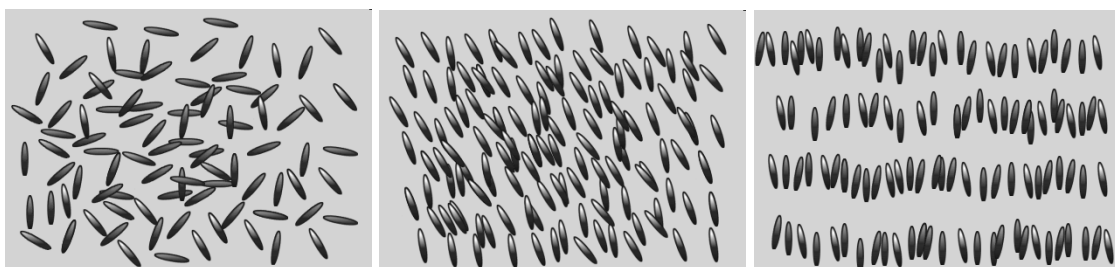
De monokliene ruimtegroep P2₁/c, waarbij c een glijspiegelvlak is, heeft als puntgroep bijvoorbeeld 2/m: van de schroefas blijft alleen de rotatie over, van het glijspiegelvlak alleen het spiegelvlak. De kubische ruimtegroep I4₁32 heeft als puntgroep 432; het I-rooster wordt een P-rooster, maar dat geldt altijd en dus wordt de P weggelaten, de 4₁ schroefas wordt een 4-tallige rotatieas.

Tabel 2 geeft de enige symmetrie operaties die mogelijk zijn in een systeem met translatiesymmetrie. In de natuur kom je ook wel andere symmetriën tegen, bijvoorbeeld een 5-tallige rotatieas bij een zeester. Lange tijd is gedacht dat dergelijke 5-tallige assen niet in de vaste stof voor kunnen komen. In 1984 werd echter een systeem ontdekt waarbij dit wel voorkwam. Na aanvankelijk ongeloof, bleek dat het hier ging om een systeem dat wel rotatie, maar geen translatie symmetrie heeft. Het zijn dus geen echte kristallen, en deze klasse van materialen wordt sindsdien quasi-kristallen genoemd.



Figuur 1.5 Een quasi-kristal bestaande uit een legering van $Al_{0.65}Cu_{0.25}Fe_{0.11}$ en met een 5-tallige symmetrie.

Vloeibare kristallen zijn een andere klasse van materialen met een gedeeltelijk kristallijn gedrag (zie Impact I6.1, blz. 191 van Atkins). Vloeibare kristallen bestaan uit moleculen die niet bolvormig zijn en daardoor de neiging hebben zich in een bepaalde richting te ordenen, zie figuur 1.6. In de *nematische* fase is de enige vorm van ordening deze voorkeursrichting van de moleculen. In de *smectische* fase vormen de moleculen bovendien lagen in één richting (dus: translatie symmetrie in één dimensie). In de *isotrope* fase is er geen enkele ordening, en lijkt een vloeibaar kristal op een echte vloeistof. Er zijn overigens nog meer fasen mogelijk bij dit type van systemen, maar behandeling daarvan voert voor dit college te ver.

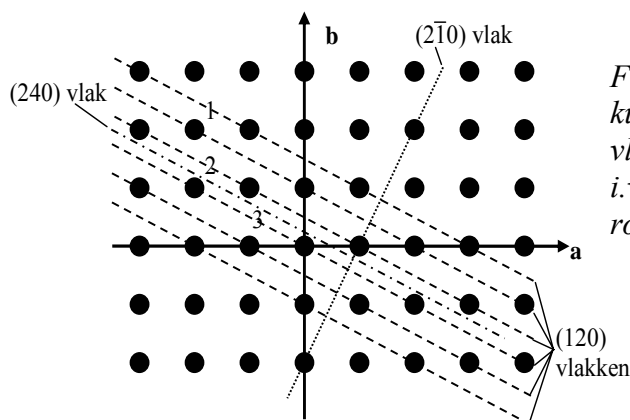


Figuur 1.6 Een vloeibaar kristal in, van links naar rechts, de isotrope, nematische en smectische fase. Van: birgeneau.berkeley.edu/lxtaltest.php.

2 Notaties voor richtingen en vlakken in kristallen

Bij beschouwingen over de eigenschappen van kristallen, is het handig om een notatie te hebben die specifieke vlakken en specifieke richtingen aangeeft. Dit staat voor een deel in paragraaf 20.2 van Atkins uitgelegd, maar helaas niet helemaal volgens de algemene conventie in de kristallografie.

Miller indices worden gebruikt om richtingen van vlakken aan te geven. Een vlak met Miller indices (hkl) snijdt de assen in de punten a/h , b/k , c/l . Het feit dat de Miller indices de reciproke waarde zijn van het snijpunt met de drie assen lijkt in eerste instantie nodeloos ingewikkeld, maar blijkt in de praktijk juist handig te zijn, bijvoorbeeld voor het berekenen van afstanden tussen vlakken. Omdat het om een vlak met een specifieke richting gaat, duidt één set van Miller indices (hkl) meteen alle vlakken aan met die richting. In figuur 2.1 staan als voorbeeld een aantal van de (120) vlakken aangegeven. Een index met waarde nul betekent een snijpunt met de betreffende as in het oneindige. De as ligt dan dus in het vlak. Negatieve indices worden met een bovenliggend streepje aangegeven: \bar{h} ("min h ").

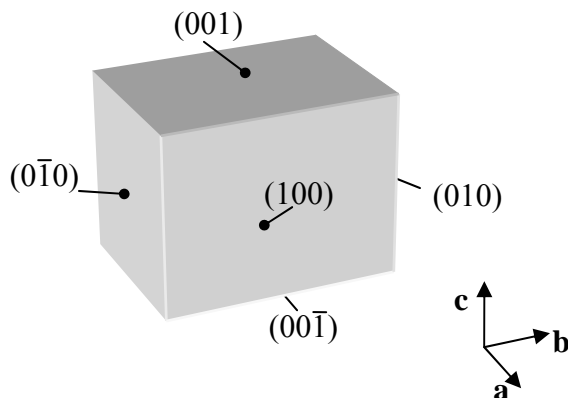


Figuur 2.1 Diverse vlakken in een kubisch rooster. De diverse (120) vlakken zijn allemaal precies hetzelfde i.v.m. de translatiesymmetrie van het rooster.

Vanwege symmetrie, komt het in kristallen vaak voor dat bepaalde vlakken er precies hetzelfde uitzien, ook al hebben ze verschillende richtingen. Voor kubische roosters zien bijvoorbeeld de (100) , (010) en (001) vlakken er allemaal hetzelfde uit, ze zijn *equivalent*. In figuur 2.1 is het $(2\bar{1}0)$ vlak equivalent met het (120) vlak. Afhankelijk van de symmetrie, kunnen er veel of weinig equivalente vlakken zijn. De verzameling van equivalente vlakken wordt met accolades ('curly brackets') aangegeven: $\{hkl\}$. Voor een kubisch rooster wordt met $\{100\}$ bijvoorbeeld de set met de (100) , (010) en (001) vlakken aangeduid. Voor een triklien rooster is (100) niet equivalent met (010) en (001) , en bestaat de set van equivalente vlakken $\{100\}$ enkel uit (100) . In Atkins staat dit overigens fout beschreven(!), daar wordt beweerd dat de accolades alle parallelle vlakken aangeven en wordt niet over equivalente vlakken gesproken. Zoals al gezegd, geven de gewone haakjes al alle parallelle vlakken aan.

Op de schaal van figuur 2.1 duiden de (100) en de $(\bar{1}00)$ precies dezelfde vlakrichting aan en heeft het dus niet veel zin om de notatie $(\bar{1}00)$ te gebruiken. Voor een macroscopisch

kristal daarentegen, kan dit wel handig zijn en kan bijvoorbeeld (100) de bovenkant en ($\bar{1}00$) de onderkant van het kristal aanduiden, zie figuur 2.2.

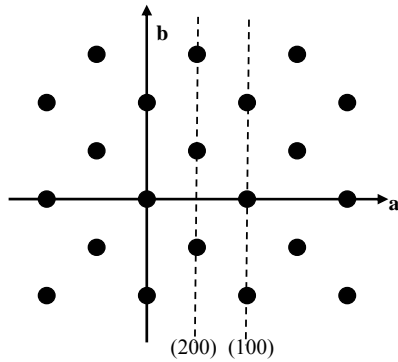


Figuur 2.2 Miller indices voor de macroscopische facetten van een kristal.

Formeel zijn de Miller indices van een vlak altijd de set van *kleinste* gehele getallen die je vanuit de snijpunten kunt bepalen. Vlak 1 in figuur 2.1 heeft als snijpunten met de drie assen: (3, 1.5, ∞), de reciproke waarden zijn (1/3, 2/3, 0) en dus zijn de Miller indices (120). Voor het vlak 2 worden op soortgelijke manier precies dezelfde Miller indices gevonden, en dat is ook logisch, want alle vlakken zijn hetzelfde (translatiesymmetrie) en de oorsprong is in de figuur willekeurig gekozen. Vlak 3 geeft met deze methode een probleem, omdat dit vlak door de oorsprong gaat. De Miller indices kunnen dan gevonden worden door òf de oorsprong te verplaatsen òf een equivalent vlak te nemen (bijvoorbeeld vlak 2). Uiteraard heeft vlak 3 ook Miller indices (120).

Je komt regelmatig een notatie tegen als (240), waarbij dus *niet* de kleinste gehele getallen genomen zijn. In figuur 2.1 is een dergelijk vlak met een streep-stippellijn aangegeven. Het vlak gaat niet door de roosterpunten en opeenvolgende vlakken voldoen niet aan de translatiesymmetrie. Daarom mag je formeel deze notatie niet gebruiken. In de praktijk wordt de notatie echter toch wel gebruikt om vlakken aan te geven die een kleinere onderlinge afstand hebben. Voor het voorbeeld van de (240) vlakken is deze afstand de helft van die van (120).

Voor niet-primitieve Bravais roosters is het overigens ook formeel mogelijk dat Miller indices die niet de kleinste mogelijke gehele getallen zijn, toch door roosterpunten gaan. Voor een kubisch I rooster gaan de (200) vlakken precies door de roosterpunten in het centrum van de kubus, zie figuur 2.3. In dit geval mag je dus (200) ook volgens de strikte kristallografische regels gebruiken. Deze ‘verwarring’ ontstaat doordat we (voor het gemak...) niet-primitieve roosters gebruiken.



Figuur 2.3 Voor dit niet-primitieve kubische rooster gaan de (200) vlakken wel door roosterpunten.

Voor richtingen wordt de volgende notatie gebruikt: $[hkl]$ is een specifieke richting in een kristal, gegeven door de vector $h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c}$. Afhankelijk van de symmetrie, kunnen in een kristal diverse richtingen equivalent zijn, voor een kubisch kristal zijn bijvoorbeeld de richtingen $[100]$, $[010]$ en $[001]$ equivalent, omdat een kubisch kristal er in deze richtingen precies hetzelfde uitziet. De set van equivalente richtingen wordt met de notatie $\langle hkl \rangle$ aangegeven.

Samenvattend worden de volgende haakjes gebruikt in de kristallografie om richtingen aan te geven:

- (hkl) specifieke vlakoriëntatie (duidt alle parallele vlakken aan).
- $\{hkl\}$ set van equivalente vlakoriëntaties
- $[hkl]$ specifieke richting
- $\langle hkl \rangle$ set van equivalente richtingen.

Eén van de toepassingen van Miller indices is het berekenen van de onderlinge afstand tussen vlakken. Voor een kubisch rooster met roosterconstante a is deze afstand gegeven door:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (2-1)$$

Dankzij het feit dat we voor de Miller indices reciproke waarden hadden genomen, krijgen we nu dus een eenvoudige uitdrukking. De vergelijking laat meteen zien dat (200) vlakken twee keer zo dicht bij elkaar liggen dan de (100) vlakken. Ook voor niet-kubische systemen kunnen uitdrukkingen gevonden worden voor de onderlinge afstand tussen vlakken, maar deze zijn wel ingewikkelder, en de afleiding daarvan gaat veel eenvoudiger m.b.v. het zogenaamde reciproke rooster.

3 Reciproke rooster

Bij discussies over diffractie in een kristal (en andere verschijnselen zoals elektrische geleiding waarin een golven een rol spelen), wordt meestal gebruik gemaakt van het begrip reciprook rooster. Atkins negeert dit onderwerp volledig, maar we zullen er hier toch aandacht aan besteden. Het reciproke rooster kan op verschillende manieren worden geïntroduceerd, maar voor deze inleiding zullen we uitgaan van de onderlinge afstanden van vlakken.

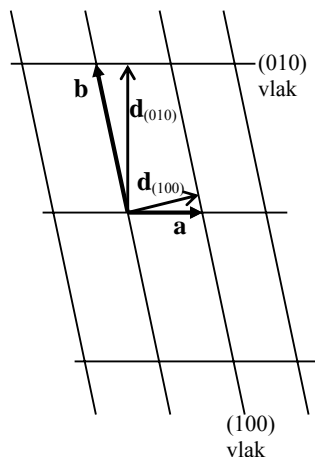
De wet van Bragg luidt als volgt:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (3-1)$$

met d_{hkl} de afstand tussen vlakken met Miller indices (hkl), θ de halve hoek waarover de röntgenstraling wordt afgebogen, n een geheel getal en λ de golflengte van de röntgenstraling. Als we voor de Miller indices de officiële regels negeren en ook grotere waarden dan de kleinste gehele getallen gebruiken, is de factor n overbodig en kunnen we de wet van Bragg schrijven als:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda. \quad (3-2)$$

In het beeld van Bragg beschouw je röntgendiffractie als reflectie aan kristalvlakken. Om te bepalen onder welke omstandigheden diffractie optreedt, moet je voor alle vlakken (hkl) de onderlinge afstand weten en de oriëntatie van die vlakken. Voor niet-orthogonale roosters wordt dit behoorlijk ingewikkeld. Figuur 3.1 laat bijvoorbeeld de vlakafstanden zien in een twee-dimensionaal, niet-orthogonaal rooster. Omdat het rooster niet orthogonaal is, ligt



Figuur 3.1 De vectoren $\mathbf{d}_{(100)}$ en $\mathbf{d}_{(010)}$ geven de afstanden aan tussen de getekende vlakken in dit rooster.

de onderlinge afstand van de (100) vlakken niet langs de **a** as, maar langs een vector $\mathbf{d}_{(100)}$. Analoog komt de vector $\mathbf{d}_{(010)}$ overeen met de afstand en richting van de (010) vlakken. De vector $\mathbf{d}_{(100)}$ staat loodrecht op de roostervector **b**, terwijl $\mathbf{d}_{(010)}$ loodrecht op **a** staat. Je zou de vectoren $\mathbf{d}_{(100)}$ en $\mathbf{d}_{(010)}$ als een nieuw soort kristalrooster kunnen gebruiken om de diffractiecondities uit te rekenen, maar dat blijkt *niet* handig te zijn. Het is wel handig(!) om

vectoren te gebruiken die *omgekeerd evenredig* zijn met $\mathbf{d}_{(100)}$ en $\mathbf{d}_{(010)}$. Als we deze vectoren \mathbf{a}^* en \mathbf{b}^* noemen, dan geldt dus:

$$|\mathbf{a}^*| \propto \frac{1}{|\mathbf{d}_{(100)}|}, \quad |\mathbf{b}^*| \propto \frac{1}{|\mathbf{d}_{(010)}|}. \quad (3-3)$$

Voor berekeningen over diffractie, blijkt het handig te zijn om voor de evenredigheidsconstante 2π te nemen, zodat dan geldt:

$$|\mathbf{a}^*| = \frac{2\pi}{|\mathbf{d}_{(100)}|}, \quad |\mathbf{b}^*| = \frac{2\pi}{|\mathbf{d}_{(010)}|}. \quad (3-4)$$

We kunnen dit veralgemeniseren voor drie dimensies. Dan geldt dat \mathbf{a}^* loodrecht op \mathbf{b} en \mathbf{c} staat, \mathbf{b}^* loodrecht op \mathbf{a} en \mathbf{c} en \mathbf{c}^* loodrecht op \mathbf{a} en \mathbf{b} . Vervolgens maken we gebruik van een relatie uit de lineaire algebra voor twee vectoren \mathbf{u} en \mathbf{v} :

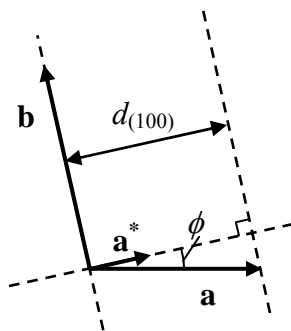
$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = |\mathbf{u}||\mathbf{v}|\cos\phi \quad (3-5)$$

d.w.z. het inproduct van twee vectoren is gelijk aan het product van de lengtes met de cosinus van de hoek tussen de beide vectoren. Het ‘recept’ voor het genereren van de vectoren \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* en \mathbf{c}^* , die we *reciproke roostervectoren* noemen, wordt dan:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} &= 2\pi, & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} &= 0, & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} &= 0, \\ \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} &= 0, & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} &= 2\pi, & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} &= 0, \\ \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} &= 0, & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} &= 0, & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} &= 2\pi. \end{aligned} \quad (3-6)$$

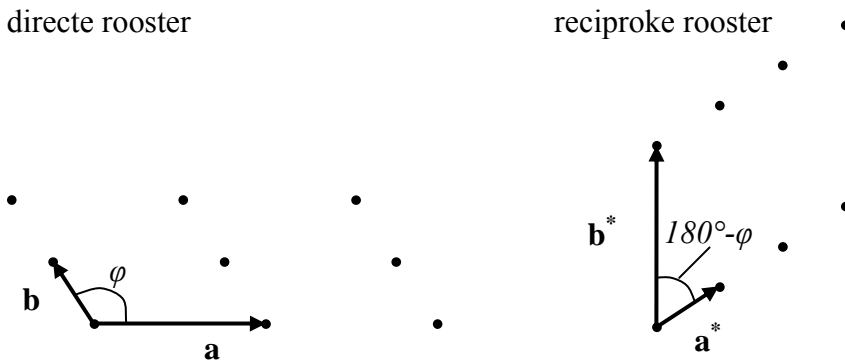
Immers, een inproduct gelijk aan nul betekent dat de vectoren loodrecht op elkaar staan. De waarde van 2π voor de niet-orthogonale vectoren volgt uit de onderlinge hoeken zoals weergegeven in figuur 3.2. Er geldt:

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = |a^*||a|\cos\phi = \frac{2\pi}{d_{(100)}}d_{(100)} = 2\pi. \quad (3-7)$$



Figuur 3.2 Het inproduct van de vectoren \mathbf{a} en \mathbf{a}^ is gelijk aan 2π , omdat de geprojecteerde lengte van \mathbf{a} op \mathbf{a}^* gelijk is aan $d_{(100)}$.*

Met behulp van (3-6) kunnen we vrij eenvoudig de reciproke roostervectoren (en daarmee het hele reciproke rooster) construeren voor een set van roostervectoren. Figuur 3.3 laat een voorbeeld zien. De directe en reciproke vectoren zijn uiteraard op een verschillende schaal



Figuur 3.3 Bij het tekenen van de reciproke roostervectoren geldt dat \mathbf{a}^* loodrecht staat op \mathbf{b} en \mathbf{b}^* loodrecht staat op \mathbf{a} .

getekend, namelijk in nanometers en in inverse nanometers. De richting en lengte van de reciproke roostervectoren volgen uit de eisen in vergelijkingen (3-6). Als de hoek tussen \mathbf{a} en \mathbf{b} gelijk is aan φ , dan is de hoek tussen \mathbf{a} en \mathbf{a}^* gelijk aan $\varphi - 90^\circ$, zodat geldt:

$$a^* = \frac{2\pi}{a \cos(\varphi - 90^\circ)}. \quad (3-8)$$

Voor b^* geldt een analoge uitdrukking. Voor een orthogonaal rooster geeft (3-6) een eenvoudig resultaat. Alle rooster hoeken zijn dan 90° , waardoor \mathbf{a} en \mathbf{a}^* dezelfde richting hebben. De lengtes van de reciproke roostervectoren zijn dan:

$$a^* = \frac{2\pi}{a}, \quad b^* = \frac{2\pi}{b}, \quad c^* = \frac{2\pi}{c}. \quad (3-9)$$

We zien duidelijk dat a^* reciprook is aan a : een grote waarde van a geeft een kleine waarde voor a^* en vice versa.

De vectoren \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* en \mathbf{c}^* vormen het reciproke rooster, met roosterpunten gegeven door

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*, \quad (3-10)$$

met (hkl) gehele getallen. Helaas is de conventie (inmiddels) zodanig dat deze getallen dezelfde letters hebben als de Miller indices, maar hier zijn dit de Laue of diffractie indices. Miller indices geven een vlak aan in de reële ruimte, diffractie indices een punt in het reciproke rooster.

In dit stadium lijkt de introductie het het reciproke rooster wellicht een nodeloze complicatie, maar voor berekeningen van allerlei eigenschappen van kristallen (o.a. thermische en elektrische geleiding) is het een essentieel hulpmiddel. We noemen drie relatief eenvoudige toepassingen.

3.1 afstanden

Hierboven hadden we bepaald dat voor een orthogonaal rooster de lengte van \mathbf{a}^* omgekeerd evenredig is met de afstand tussen de (100) vlakken. Dit is algemeen geldig, d.w.z. voor de afstand d_{hkl} van roostervlakken geldt:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{H}_{hkl}|}. \quad (3-11)$$

Na het berekenen van de reciproke roostervectoren is het dus heel eenvoudig om vlakafstanden te bepalen. Zonder gebruik te maken van het reciproke rooster is deze berekening heel lastig voor roosters met een lage symmetrie, zoals het trikliene rooster.

3.2 hoeken

De reciproke roostervector \mathbf{H}_{hkl} staat loodrecht op het vlak (hkl). Dit betekent dat de hoek tussen twee vlakken gegeven wordt door de hoek tussen de twee bijbehorende reciproke roostervectoren, en die laatste hoek is relatief eenvoudig uit te rekenen.

3.3 diffractie

Alle mogelijke strooihoeken in een diffractie experiment kunnen worden berekend m.b.v. de wet van Bragg. De afstand tussen de roostervlakken die in de wet van Bragg voorkomt, kunnen we uitdrukken in reciproke roostervectoren volgens vergelijking (3-10). Dan krijgen we:

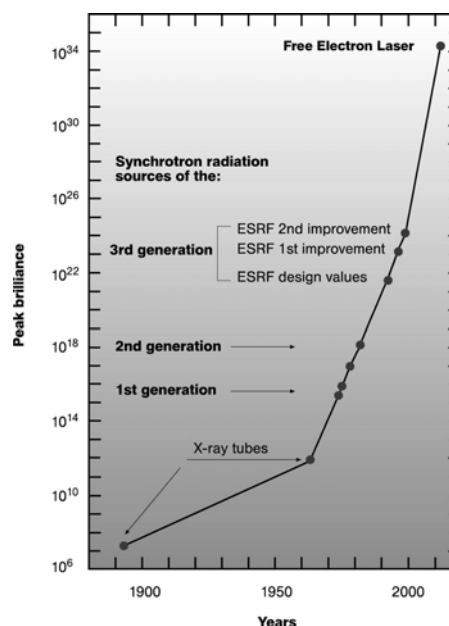
$$\sin \theta_{hkl} = \frac{\lambda |\mathbf{H}_{hkl}|}{4\pi} = \frac{\lambda |h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*|}{4\pi}. \quad (3-12)$$

Dus elk punt in het reciproke rooster komt (in principe) overeen met een röntgenreflectie en de bijbehorende strooihoek θ_{hkl} kan met behulp van vergelijking (3-11) berekend worden. Als de diverse reflecties gemeten worden geven ze dus een afbeelding van de reciproke ruimte: in het diffractiepatroon zie je 'rechtstreeks' het reciproke rooster.

4 Röntgendiffractie

4.1 Synchrotronstraling

Röntgenstraling wordt normaal in zogenaamde röntgenbuizen opgewekt, waarin versnelde elektronen op een metalen trefplaat worden geschoten. Door de plotselinge afremming in het metaal, ontstaat de zogenaamde remstraling ('bremsstrahlung'). Vanaf de jaren '80 zijn er in toenemende mate veel krachtiger röntgenbronnen beschikbaar in de vorm van faciliteiten voor synchrotronstraling. Deze bestaan uit een grote vacuümring (omtrek variërend van ca. 100 tot 1000 meter) waarin hoog-energetische elektronen worden opgeslagen. De versnelling die nodig is om straling op te wekken komt nu niet uit afremming, zoals bij röntgenbuizen, maar uit het feit dat de elektronen worden afgebogen. De intensiteit van de geproduceerde röntgenstralingen is duizenden malen hoger dan van een röntgenbuis. De 'European Synchrotron Radiation Facility' (ESRF) in Grenoble is de grootste faciliteit op dit gebied in Europa en wordt gebruikt door duizenden wetenschappers uit de hele wereld.



Figuur 4.1 De European Synchrotron Radiation Facility in Grenoble samen met een grafiek die de toename in 'brilliance' (een specifieke maat voor de intensiteit) in de loop van de tijd laat zien voor diverse soorten röntgenbronnen.

De meeste recente ontwikkeling op het gebied van röntgenbronnen betreft röntgenlasers ('X-ray free electron lasers', XFEL's), waarvan de eerste in oktober 2009 operationeel geworden is in de VS. In een aantal eigenschappen zijn deze weer ongeveer een miljard maal beter dan de synchrotrons.

De hogere intensiteit t.o.v. röntgenbuizen maakt het mogelijk om kleinere preparaten te meten (inclusief de structuur van een monolaag) en/of met hogere resolutie in tijd, energie, hoek etc.

4.2 Patterson functie

Als de fasen van de gemeten structuurfactoren niet bekend zijn maar alleen de intensiteit, is het toch mogelijk om rechtstreeks informatie over de structuur te krijgen via de zogenaamde Patterson functie. Formeel is de Patterson functie de zogenaamde autocorrelatiefunctie van de elektronendichtheid $\rho(\mathbf{r})$ binnen een eenheidscel:

$$P(\mathbf{R}) = \int \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R})d\mathbf{r}. \quad (4-1)$$

Autocorrelatie wil zeggen dat je kijkt in hoeverre de elektronendichtheid (ofwel de atoomposities) van twee (identieke) eenheidscellen met elkaar overlappen als je ze een onderlinge verplaatsing \mathbf{R} geeft. Voor $\mathbf{R} = 0$ is er uiteraard perfecte overlap, en dus is voor die verplaatsing de waarde van de Patterson functie maximaal. Omdat een kristal periodiek is, geldt hetzelfde voor \mathbf{R} gelijk aan een geheel aantal malen de roostervectoren. Belangrijker is dat als \mathbf{R} gelijk is aan een interatomaire vector in de eenheidscel, er ook overlap is en dat dus de Patterson functie een positieve waarde krijgt. Voor willekeurige \mathbf{R} is er geen overlap en is de Patterson gelijk aan nul. Dit betekent dat alle maxima in de Patterson functie overeenkomen met interatomaire vectoren.

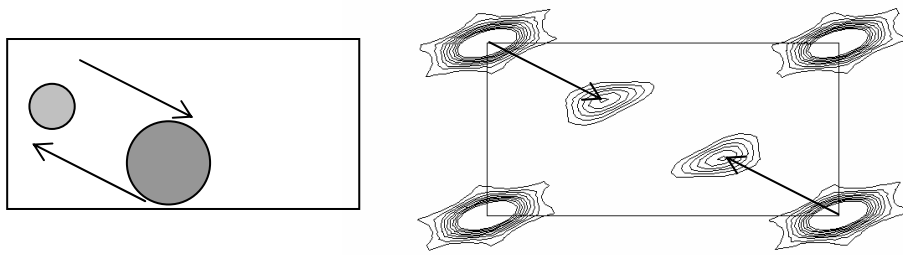
De elektronendichtheid in een eenheidscel kan als een Fourierreeks worden geschreven:

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}, \quad (4-2)$$

waarbij de structuurfactoren F_{hkl} de expansie coëfficiënten zijn. V is het volume van de eenheidscel. Met het nodige rekenwerk volgt door invullen van (4-2) in (4-1):

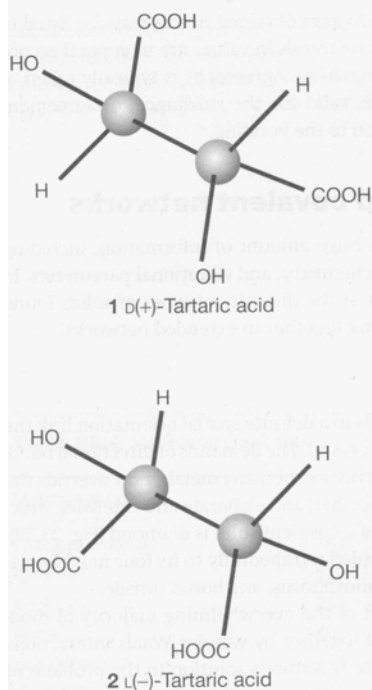
$$P(\mathbf{R}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}. \quad (4-3)$$

Via deze vergelijking is uit de gemeten intensiteiten rechtstreeks de Patterson functie uit te rekenen. Figuur 4.2 laat een voorbeeld zien van een zeer eenvoudige eenheidscel en de daarbij behorende Patterson functie. Zoals verwacht, zijn er maxima op de hoekpunten van de eenheidscel, maar bovendien zijn er twee extra maxima. Deze komen overeen met de ene interatomaire vector in dit eenvoudige model. Elke interatomaire afstand geeft twee maxima, omdat de onderlinge afstand met twee richtingen overeenkomt: van atoom 1 naar 2 en van atoom 2 naar 1. De Patterson functie geeft hierdoor helaas niet rechtstreeks de structuur, maar wel nuttige informatie want de onderlinge afstand is direct af te lezen.



Figuur 4.2 Een eenheidscel met twee atomen en de bijbehorende Patterson functie. De onderlinge afstand tussen de twee atomen komt overeen met twee vectoren: een van links naar rechts en de ander van rechts naar links. Deze zijn terug te vinden in de contourplot van de Patterson functie, waarbij beide maxima binnen één eenheidscel zijn getekend; vanwege de kristalperiodiciteit, herhaald de Patterson zich elke eenheidscel.

5 Absolute configuratie + randdislocaties



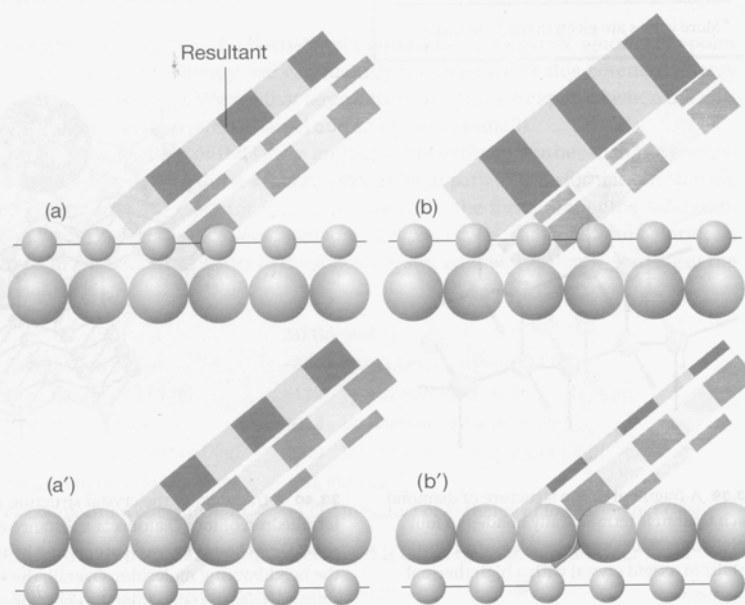
(b) Absolute configurations

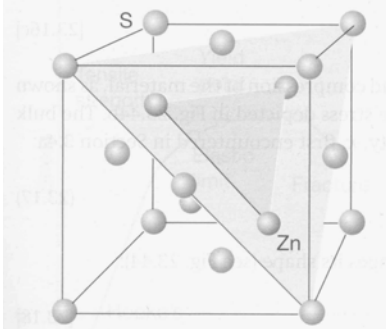
Although it has long been possible to separate enantiomers (mirror-image chiral isomers, Section 15.3b), it was not until X-ray diffraction techniques were developed that the absolute stereochemical configuration of an isomer could be determined. We now know, for example, that D-tartaric acid (1) is the isomer responsible for rotating light clockwise (that is, it is the (+)-isomer) and that L-tartaric acid (2) is the (-)-isomer. The X-ray method is not trivial, because enantiomers give almost identical diffraction patterns. The information about the absolute configuration is contained in small differences in diffraction intensities and is based on a technique developed by J.M. Bijvoet.

Consider first the diagrams in Fig. 23.41, which represent an idealized crystal and its mirror image. This model resembles the arrangement of Zn and S atoms in zinc blende, which was the first absolute configuration to be determined. The technique we are about to describe was used to show that the shiny (111) faces of the crystal have S atoms on the surface whereas the dull (111) faces have Zn atoms on the surface (Fig. 23.42). Each plane of atoms gives rise to a scattered wave, and their superpositions are shown in Fig. 23.41 (a and b). Note that the two superpositions have the same amplitude but differ in phase. The diffraction pattern therefore has the same intensity for each enantiomer and, at this stage, cannot be used to distinguish them.

The essence of the method is to use X-rays that are close to an absorption frequency of one species of atom in the sample. In the examination of ZnS, for instance, gold L_{α} radiation (127.6 pm) was used, which is close to the beginning of a zinc absorption band (which commences at 128.3 pm). In Bijvoet's development of this approach for a study of tartaric acid, a Rb atom is incorporated into the compound (he used sodium rubidium tartrate) with X-rays from a zirconium target. Atoms with absorptions close to the X-ray frequency introduce an extra phase shift in the scattered X-ray. A simple way to picture the additional phase shift is to imagine the X-rays as exciting the atom before being re-emitted, and being delayed in the process. The effect is called **anomalous scattering**.

23.41 The two versions (top and bottom) of the two layers of atoms represent enantiomers. The interference between their scattered waves results in composite waves that differ in phase (a and a'), but the absolute phase cannot be determined, and the intensities of the reflections are identical. If, however, the atoms represented by the larger spheres modify the phase of the waves they scatter, then the resultant superpositions differ in amplitude as well as phase (b and b'), the reflections have different intensities, and the absolute configuration can be established. The blue bands represent the waves scattered by the layers, with alternating positive and negative regions shown as light and dark. The width of a band indicates its intensity. The resultant in each instance is indicated by the grey band.





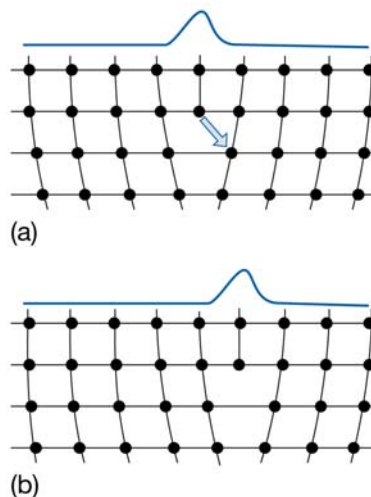
23.42 The (111) faces of the sphalerite crystal have either S atoms above Zn atoms or, as shown here, Zn atoms above S atoms.

Suppose the layer represented by the large spheres in the crystal contains the anomalous scatterers; then the scattered waves are as shown in Fig. 23.41 (a' and b'). The essential point is that the superpositions now differ slightly in amplitude, not only phase, so the diffracted intensities are slightly different in each case. Therefore, the enantiomers can in fact be distinguished because the scattering intensities differ.

Modern diffractometers are so sensitive that the incorporation of a heavy atom is no longer strictly necessary, except in the study of very large systems, such as proteins and protein complexes. It is now possible to detect the small intensity variations arising from the light atoms normally present. However, the procedure is much easier and more reliable if some moderately heavy atoms (such as S or Cl) are present. Anomalous scattering depends strongly on the wavelength of the X-radiation. Thus, atoms lighter than S and Cl give little effect for Mo K_{α} radiation, and until recently Cu K_{α} radiation had to be used.

Het is belangrijk om de begrippen polymorfie en chiraliteit in de context van kristallen niet door elkaar te halen. Bij polymorfie gaat het om identieke moleculen die verschillende kristalstructuren vormen, waarbij elk kristal (typisch) een eigen dichtheid en roosterconstanten zal hebben. Bij chiraliteit gaat het om moleculen die elkaars spiegelbeeld zijn (enantiomeren). De structuur van een kristal met alleen rechtshandige moleculen zal een exact spiegelbeeld zijn van het kristal met linkshandige moleculen; dus het zal bijvoorbeeld dezelfde roosterconstanten hebben. De situatie wordt weer wat ingewikkelder wanneer een chiraal molecuul bovendien verschillende kristalvormen (polymorfen) kan aannemen; dit komt regelmatig voor.

randdislocatie

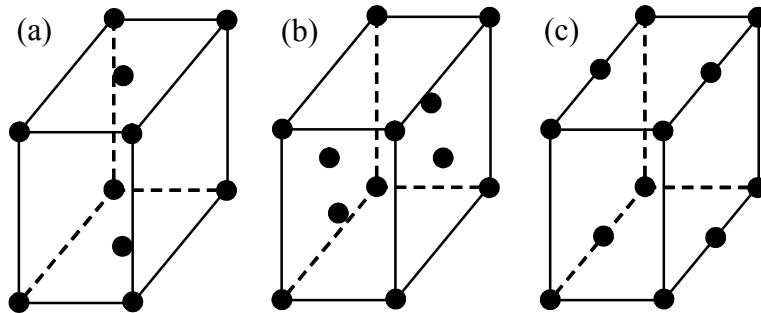


De vervorming van een kristal wordt gerealiseerd door de beweging van randdislocaties. Het effect van het breken van bindingen en het vormen van nieuwe bindingen lijkt veel op de manier waarop een tapijt verplaatst kan worden door een bobbel over de hele lengte te laten lopen (uit Atkins, 7-e editie).

Werkcollege opgaven

Werkcollege 1 Roosters en eenheidscellen

Opgave 1



In de figuur staan een aantal punten getekend in orthorombisch-gevormde eenheidscellen. (Deze punten kunnen eventueel de positie aangeven van een atoom, maar dat hoeft niet.) Geef voor alle drie aan of dit met een Bravais rooster overeenkomt en zo ja, van welke type (P, C, I of F). Teken, voor de niet-primitieve Bravais roosters, ook een primitieve eenheidscel.

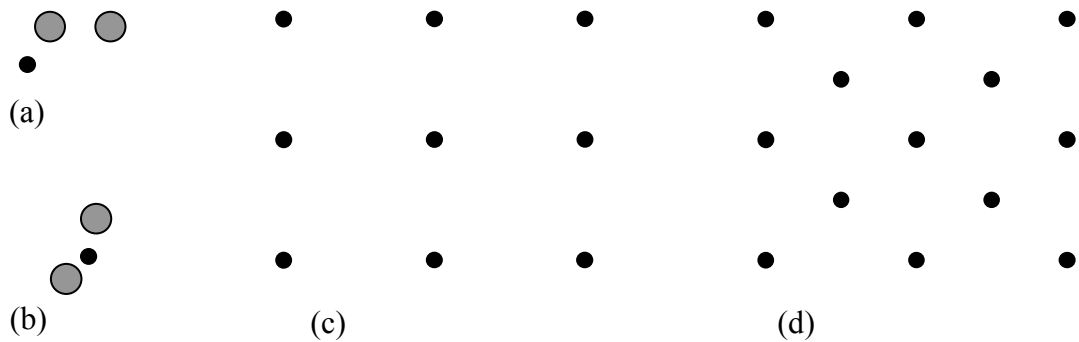
Opgave 2

In twee dimensies zijn er slechts vijf verschillende roosters mogelijk (in plaats van de 14 in drie dimensies). Het equivalent van een rombische eenheidscel in 2 dimensies, is een eenheidscel met eigenschappen: $a = b$, $\alpha \neq 90^\circ$. Schets een dergelijk rooster en laat zien dat dit equivalent is met een rechthoekig c-rooster (het equivalent van het orthorombische C-rooster). Deze rechthoekige variant is de conventionele keuze in 2-dimensies voor een dergelijk rooster. Waarom is dat handig?

Opgave 3

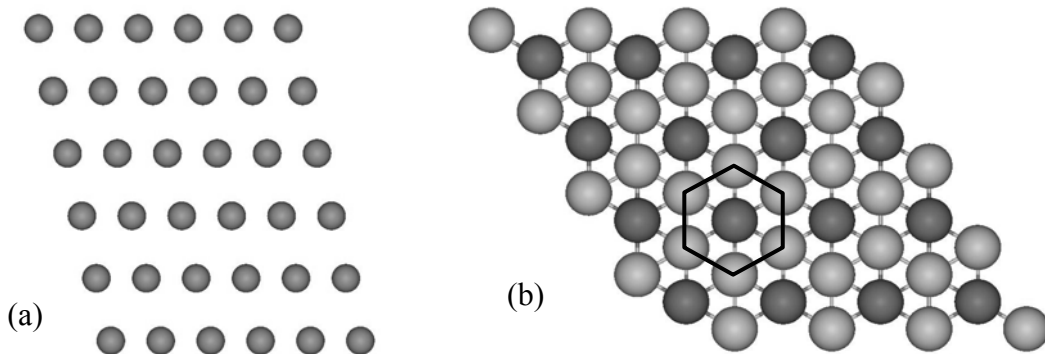
- Bij het college is het rombische (R) Bravais rooster behandeld van de trigonale kristalklasse. Er is, enigszins verwarrend, nog een primitief rooster mogelijk met een 3-tallige as. In dit geval ligt de rotatieas langs **c** en staan **a** en **b** loodrecht op deze as. Teken dit rooster en laat zien dat dit equivalent is met het hexagonale Bravais rooster.
- Zou er een verschil zijn tussen trigonale en hexagonale kristalstructuren met dit Bravais rooster?

Opgave 4



In de figuur stellen de zwarte stippen roosterpunten voor en de grijze cirkels atomen. Schets de vier kristallen die horen bij de asymmetrische eenheden (a) en (b) gecombineerd met de twee roosters (c) en (d). Teken ook voor de vier situaties de bijbehorende eenheidscellen. Hoeveel asymmetrische eenheden bevatten de diverse eenheidscellen?

Opgave 5



- (a) In figuur (a) staat een 2-dimensionale versie van een triklien kristal afgebeeld. Teken drie mogelijke eenheidscellen voor dit kristal.
- (b) Dit is een 2-dimensionaal rooster met twee verschillende soorten atomen. Met behulp van de getekende hexagon kun je het hele kristal beschrijven, maar toch wordt dit niet als een eenheidscel gebruikt. Waarom niet? Teken een eenheidscel die wel correct is. Bij welke kristalklasse hoort dit rooster en hoeveel atomen bevat de eenheidscel?

Opgave 6

In deze opgave beschouwen we een aantal orthorombische structuren. Teken deze structuren (projectie op het xy vlak is het handigst) en bepaal vervolgens of deze Bravais roosters van type P, C, I of F zijn.

- (a) Eén atoom per eenheidscel, op positie (x',y',z') .
- (b) Twee dezelfde atomen per eenheidscel op posities $(0,0.5,0)$ en $(0.5,0,0.5)$.
- (c) Twee *verschillende* atomen per eenheidscel op posities $(0,0.5,0)$ en $(0.5,0,0.5)$.

Werkcollege 2 Kristalvlakken en symmetrie

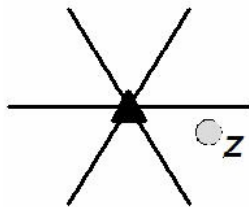
Opgave 1

Ook al kan het soms heel moeilijk zijn een kristal te groeien van een biologisch macromolecuul, de kristalroosters zijn hetzelfde als die van eenvoudige anorganische kristallen. Globuline van tabakplantszaden vormt bijvoorbeeld kubische kristallen met een fcc structuur met een roosterconstante van 12.3 nm. De dichtheid van dit kristal is 1.287 g/cm^3 . Bereken het molecuulgewicht van dit globuline.

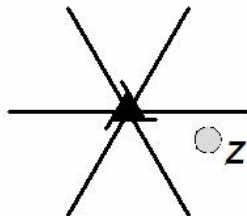
Opgave 2

In deze opgaven moeten alle equivalente posities getekend worden van het atoom dat reeds in de figuur is aangegeven. Dit atoom heeft een (willekeurige) hoogte z . Voor het gemak zijn hier steeds projecties getekend zonder een expliciete 3D eenheidscel, maar die mag je ook gebruiken.

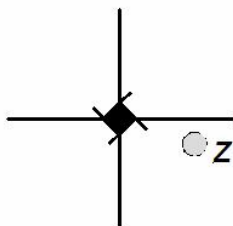
- (a) Het driehoekje geeft een drietallige rotatie *as* weer. NB een positieve rotatie is altijd tegen de klok in.



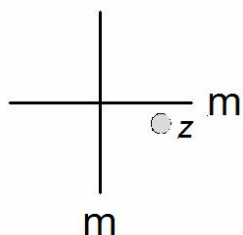
- (b) Nu ligt in het centrum een drietallige schroefas van het type 3_1 (het symbool is de driehoek met de staarten). Dit is een combinatie van een rotatie met een translatie, in dit geval is elke rotatiestap (van 120°) gecombineerd met een (positieve) translatie van $1/3$ roostervector langs de schroefas.



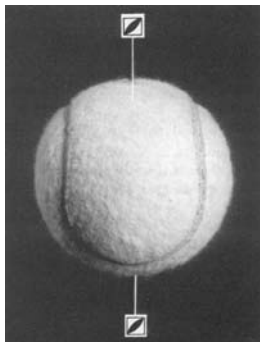
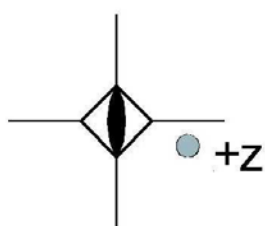
- (c) Dit is een viertallige schroefas van type 4_3 met een translatie van $3/4$ roostervector.



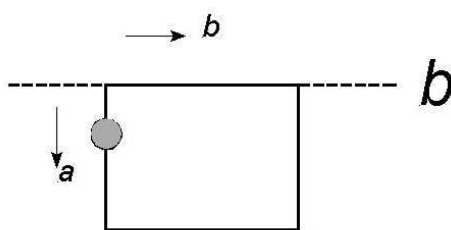
- (d) Twee spiegelvlakken (mirror planes) loodrecht op het papier.



- (e) Bij een viertallige rotatie-inversie as, geschreven als $\bar{4}$, volgt na een rotatiestap een inversie. Deze symmetrie vind je ook in een tennisbal. Waarom staat in het grafische symbool van deze symmetrie-operatie ook het teken van een tweetallige rotatie-as?



- (f) Een glijspiegelvlak bestaat, net als een schroefas, uit de combinatie van een puntsymmetrie element (d.w.z. een symmetrie-operatie waarbij één punt ongewijzigd blijft) met een translatie. Voor een glijspiegelvlak is dit de combinatie van een spiegeling en een translatie (over een halve roosterafstand). Als tekstsymbool wordt de richting van de translatie gebruikt, dus bijv. a voor een translatie langs de a -as. Grafisch wordt een glijspiegelvlak met een stippellijn aangegeven.



eenheidscel

Opgave 3

De orthorombische eenheidscel van NiSO_4 heeft de volgende roosterconstanten: $a = 634$ pm, $b = 784$ pm en $c = 516$ pm. De dichtheid wordt geschat op 3.9 g/cm³. Bepaal hoeveel eenheden NiSO_4 de eenheidscel bevat en bereken een nauwkeuriger waarde voor de dichtheid. De relevante atoomgewichten zijn: Ni 58.69, S 32.06 en O 16.00.

Opgave 4

Bepaal de Miller indices van vlakken die de kristallografische assen snijden op de punten:

- (a) $(2a, 3b, 2c)$
- (b) $(2a, 2b, \infty c)$
- (c) $(1a, 3b, -c)$

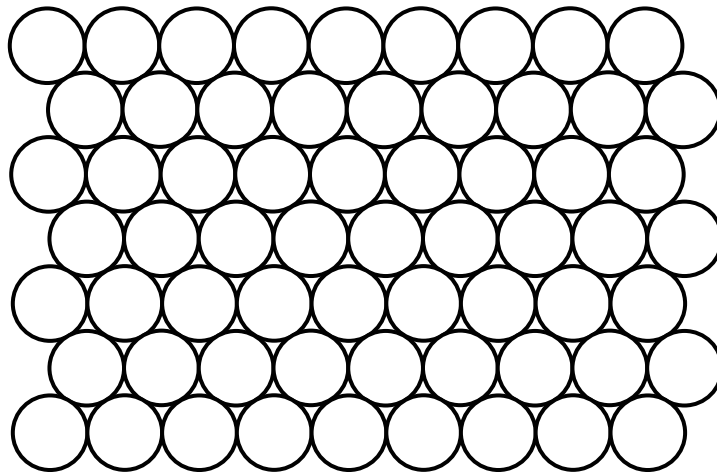
Opgave 5

Teken voor een kubisch rooster de vlakken met Miller indices (100) , (111) en $(2\bar{1}0)$

Opgave 6

De structuur van diverse metalen heeft een zogenaamde dichtste bollenstapeling structuur. Dit is voor te stellen als een stapeling van knikkers. Er komen twee verschillende stapelingen voor: de fcc (face centred cubic) en de hcp (hexagonal close packed) structuur, die verschillen in hoe de opeenvolgende lagen gestapeld zijn. De figuur laat één laag van atomen (of knikkers) zien, waarvan we de positie in het vlak A zullen noemen.

- Schets de volgende laag atomen; deze hebben een positie B. Laat zien dat er voor de derde laag twee mogelijke posities zijn: precies boven de eerste laag (dus positie A) of op een derde, nog niet gebruikte positie C. Deze keuze bepaalt of het materiaal fcc of hcp is: bij fcc is de stapeling ABCABC... en voor hcp AB. In beide gevallen repeteert deze stapeling natuurlijk, dus ABCABC... en ABABAB...
- In dergelijke lagen kunnen zogenaamde stapelfouten voorkomen. Wat voor stapelsequenties zouden er mogelijk kunnen zijn?
- Het grondvlak zoals in de tekening is het zogenaamde (111) vlak voor de fcc stapeling. Teken het (111) vlak in een kubisch F rooster en laat zien dat dit overeenkomt met de hexagonale pakking.



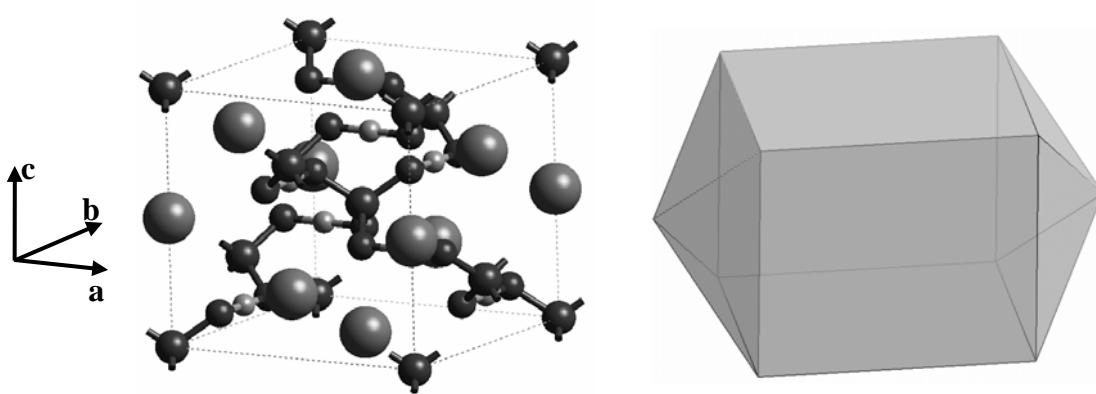
Werkcollege 3 Miller indices en diffractie

Opgave 1

Beschouw een kubisch kristalrooster met roosterconstante 0.43 nm (4.3 \AA). Bereken de afstand tussen de roostervlakken voor de volgende vlakken:

- (a) (100)
- (b) (211)
- (c) (411)
- (d) Welke trend is er waar te nemen in de afstanden als functie van de Miller indices?

Opgave 2



Kristallen van KDP (kalium-diwaterstof-fosfaat, KH_2PO_4) hebben een tetragonaal kristalrooster met roosterconstanten: $a = 7.45 \text{ \AA}$ en $c = 6.97 \text{ \AA}$. De ruimtgroep van KDP is $I4_2d$: een I-gecentreerd rooster, een 4-tallige rotatie-inversie as langs **c**, 2-tallige assen langs **a** en **b**, en d-glijspiegelvlakken (spiegeling met translatiecomponent parallel aan de diagonalen). De figuur laat zowel de atomaire als de macroscopische kristalstructuur van KDP zien. (Een echt KDP kristal is beschikbaar bij de assistent). De morfologie van een uit oplossing gegroeid kristal bestaat uit vier rechthoekige facetten en acht piramidale facetten die onderling door de symmetrie van de kristalstructuur zijn gerelateerd.

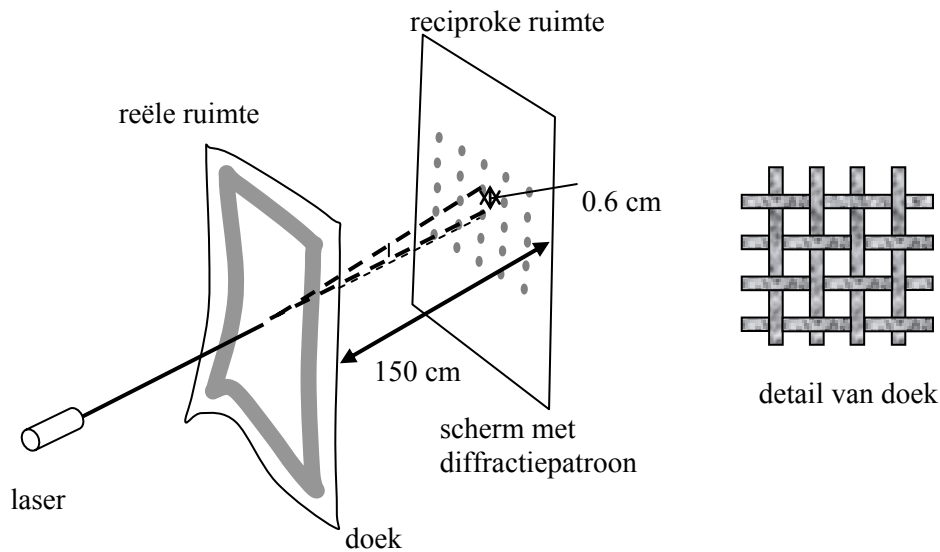
- (a) Wat is de puntgroep van KDP?
- (b) Geef de diverse symmetrie-elementen aan in een schets van het kristal. Teken ook de richting van de drie roostervectoren.
- (c) Wat zijn de Miller indices van de rechthoekige facetten? Geef in een tekening de Miller indices voor alle vier facetten weer. Met welke notatie kun je alle vier facetten in één keer aangeven?
- (d) De driehoekige facetten zijn van het type $\{011\}$. Wat is de hoek tussen dit facet en een rechthoekig facet? N.B. het meten van deze hoek is een manier om de Miller indices van een kristalfacet te bepalen.

Opgave 3

Bij een synchrotronstralingsbron worden monochromatoren gebruikt om uit een bundel 'wit' licht een specifieke golflengte te selecteren. Neem aan dat de binnenkomende golflengtes het gebied van $0.3 - 2 \text{ \AA}$ bestrijken en dat een Si(111) monochromator wordt gebruikt (roosterconstante van Si is 5.43 \AA , het rooster is kubisch) met een scherpende hoek van inval van 8° . Welke golflengtes worden geselecteerd?

Werkcollege 4 Diffractie en reciproke rooster

Opgave 1



De figuur laat een experiment zien (analoog aan de demonstratie tijdens het college) van de diffractie van laserlicht aan een doek. Voor een afstand van 150 cm tussen doek en projectie, is de afstand tussen de diffractie maxima ongeveer 0.6 cm als een rode laser met golflengte van 650 nm wordt gebruikt. Bij benadering geldt voor deze configuratie de wet van Bragg.

- Wat is de afstand tussen de draden in de doek? Teken deze afstand in de schets van de doek.
- Wat wordt de afstand tussen de diffractiemaxima als we een groene laser gebruiken met een golflengte van 530 nm?
- Als we een doek zouden gebruiken waarvan de afstand tussen de draden 50% groter is, wat gebeurt er dan met de afstand tussen de diffractiemaxima?

Opgave 2

Bepaal de lengte van de reciproke roostervectoren van een hexagonaal rooster met $a = 210$ pm en $c = 450$ pm. Maak ook een schets om de oriëntatie van het reciproke rooster t.o.v. het reële rooster aan te geven. Gebruik de relaties:

$$\begin{array}{lll} \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 2\pi, & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = 0, & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = 0, \\ \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = 0, & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 2\pi, & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0, \\ \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = 0, & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = 0, & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 2\pi. \end{array}$$

Opgave 3

Bereken voor het kristalrooster uit opgave 2 de vlakafstanden voor de (001), (100) en (101) vlakken.

Opgave 4

Leid voor een orthorombisch rooster uitdrukkingen af voor de afstand d_{hkl} tussen roostervlakken (hkl) en voor de hoek tussen twee vlakken (hkl) en ($h'k'l'$).

Hint: het is handig om de volgende relaties te gebruiken:

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{y} = |\mathbf{x}| |\mathbf{y}| \cos \phi, \text{ met } \mathbf{x} \text{ en } \mathbf{y} \text{ twee vectoren met onderlinge hoek } \phi.$$

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{H}|}, \text{ met } \mathbf{H} \text{ een reciproke rooster vector (met indices } hkl \text{).}$$

Werkcollege 5 Diffractie, structuurfactoren

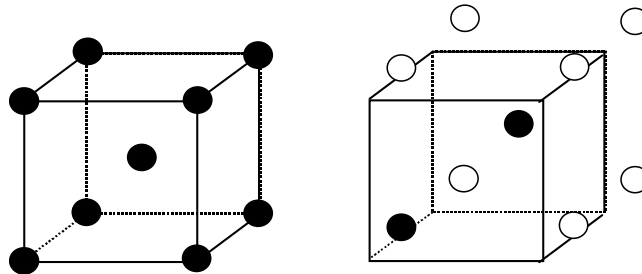
Opgave 1

Wat zijn voor een poederdiffractie experiment aan bcc ijzer (atoomstraal 0.125 nm = 125 pm) de waarden voor de stroomhoeken 2θ voor de drie röntgenreflecties met de kleinste stroomhoeken als de röntgengolflengte 58 pm bedraagt? (Deze opgave vereist diverse tussenstappen).

Opgave 2

- (a) Cs heeft een bcc structuur. Bereken de structuurfactor voor een algemene waarde van (hkl) . Is hier sprake van systematische absenties?
- (b) CsCl heeft een primitief kubische structuur met twee atomen in de eenheidscel: Cs op $(0,0,0)$ en Cl op $(0.5,0.5,0.5)$. Wat is nu de algemene structuurfactor? Is er nog steeds sprake van systematische absenties? Waarom?

Opgave 3



In voorbeeld 20.3 geeft Atkins een berekening van een structuurfactor die correct, maar wel omslachtig is. Het probleem is hoe je de atomen meetelt op de hoekpunten van de eenheidscel. Hier doen we een soortgelijke berekening voor het eenvoudiger bcc rooster (figuur links). (zie hieronder voor enige informatie over complexe getallen).

- (a) de getekende eenheidscel laat in totaal 9 atomen zien, waarvan er acht voor slechts 1/8 bij de eenheidscel horen. Bereken de structuurfactor door al deze atomen mee te tellen.
- (b) Effectief bevat de eenheidscel slechts twee atomen, waarbij we kiezen voor de atomen met coördinaten $(0,0,0)$ en $(0.5,0.5,0.5)$. Laat zien dat de structuurfactor berekend op basis van deze twee atomen dezelfde is als voor geval (a).
- (c) Rechts staat hetzelfde rooster getekend, maar nu is de eenheidscel een stukje verschoven, zodat er precies twee atomen helemaal in de eenheidscel vallen (de zwarte) en geen enkele voor slechts een gedeelte. Neem aan dat de verschuiving zodanig is dat de coördinaten van de twee atomen zijn: $(0.2,0.2,0.2)$ en $(0.7,0.7,0.7)$. Laat zien dat dit opnieuw dezelfde structuurfactor geeft, op een fasefactor na. Is er een verschil in verstrooide intensiteit t.o.v. (b)?

Ter herinnering: de complexe exponent die voor de structuurfactor wordt gebruikt is gedefinieerd als:

$$e^{iu} = \cos(u) + i \sin(u).$$

Met i de imaginaire eenheid $i^2 = -1$. Voor berekeningen is de complexe exponent vaak handiger dan de combinatie van sinussen en cosinussen.

Om de intensiteit te berekenen, moet je het kwadraat van de amplitude nemen. Als je met complexe getallen werkt, neem je niet het kwadraat, maar vermenigvuldig je het complexe getal met z'n 'complex geconjugeerde'. Complex geconjugerd wil zeggen dat overal waar de

complexe i voorkomt, dit wordt vervangen door $-i$. In formules wordt de complex geconjugeerde van een functie of getal V als V^* geschreven. Stel $V = Ae^{iu}$ (met A in dit geval een reëel getal). Dan wordt het product van V met z'n complex geconjugeerde gegeven door:

$$V V^* = Ae^{iu} Ae^{-iu} = A^2.$$

We houden dus een reëel getal over.

Opgave 4

De eenheidscel van KIO_4 kristallen bestaat uit vier eenheden KIO_4 . De posities van de I atomen zijn $(0,0,0)$, $(0,0.5,0.5)$, $(0.5,0.5,0.5)$ en $(0.5,0,0.75)$. Laat zien dat de bijdrage van I aan de totale structuurfactor voor de (114) reflectie gelijk aan nul is.

Opgave 5

Uit de gemeten intensiteit van een serie structuurfactoren, kan rechtstreeks de zogenaamde Patterson functie berekend worden. In de Patterson functie komen de maxima overeen met de lengte en richting van alle vectoren die tussen de diverse atomen in een eenheidscel voorkomen. In echte structuurbepalingen m.b.v. röntgendiffractie kan een grafische voorstelling van de Patterson functie belangrijke informatie opleveren over de kristalstructuur.

(a) Maak een schets van de Patterson functie voor één (vlak) BF_3 molecuul.

Als (via welke methode dan ook) ook de fase van de structuurfactoren bekend zou zijn, kan rechtstreeks de elektronendichtheid worden berekend, die veel eenduidiger te interpreteren is.

(b) Maak een schets van deze elektronen dichtheid voor het BF_3 molecuul.

Werkcollege 6 Kristalbindingen

Opgave 1

Bereken, uitgaande van harde, elkaar rakende bollen, de pakkingsdichtheid van de volgende typen kubische roosters: (a) P, (b) I en (c) F.

Opgave 2

De stapeling van diverse pure metalen blijkt goed beschreven te worden door aan te nemen dat de atomen uit harde bollen bestaan. Waarom werkt dit model niet voor alle metalen?

Opgave 3

De fcc kristalroosters van NaCl, KCl, NaBr en KBr hebben roosterconstanten van 562.8, 627.7, 596.2 en 658.6 pm, respectievelijk. In alle gevallen raken het anion en het kation elkaar langs een ribbe van de eenheidscel. Kloppen deze gegevens met het idee dat de ionstralen constant zijn, onafhankelijk van het type tegen-ion?

Opgave 4

Bereken, door gebruik te maken van een Born-Haber cyclus, de rooster energie (of eigenlijk: enthalpie) van MgBr_2 gegeven de volgende meetresultaten:

	ΔH (kJ mol ⁻¹)
sublimatie van Mg(s)	+148
ionisatie van Mg (g) tot Mg ²⁺ (g)	+2187
verdamping van Br ₂ (l)	+31
dissociatie van Br ₂ (g)	+193
opname elektron aan Br(g)	-331
formatie MgBr ₂ (s) van Mg(s) en Br ₂ (l)	-524

(s) = solid, (l) = liquid, (g) = gas.

Opgave 5

De kristallen van een enantiomeer paar hebben dezelfde fysische eigenschappen (smeltpunt, etc.), maar verschillende polymorfen niet. Waarom?

Opgave 6

ZnS (zinkblende) kristallen zijn polair in de [111] richting, d.w.z. ze hebben een eenduidige richting en daardoor een verschillende boven- en onderkant. Voor een macroscopisch kristal is één kant glimmend en de andere kant mat, maar het is niet meteen duidelijk welke laag met de glimmende kant overeenkomt: Zn of S. Welke laag dit is kun je (o.a.) m.b.v. röntgendiffractie bepalen. ZnS heeft een kubisch F rooster met twee atomen in de asymmetrische eenheid, maar voor het gemak vereenvoudigen we het kristal tot slechts twee atomen, waarbij we aannemen dat er een Zn atoom op positie (0,0,0) zit en een S atoom op positie (x,0,0). Dit is de 'rechter' variant, een linker versie van dit kristal heeft als atoomposities Zn op (0,0,0) en S op (-x, 0,0).

- Geef de structuurfactor voor het linker en het rechter kristal. Neem aan dat we niet in de buurt zitten van een absorptie-energie, zodat er geen anomale verstrooiing optreedt.
- Laat zien dat de intensiteit voor het linker en het rechter kristal in dit geval gelijk is.
- Neem aan dat we een röntgenenergie gebruiken die zorgt voor een anomale bijdrage aan de atomaire stroofactor van Zn, d.w.z. $f_{\text{Zn}} = f + f' + if''$, waarbij f' en f'' de anomale bijdragen zijn. Laat zien dat er nu wel een verschil in intensiteit optreedt tussen het linker en het rechter kristal.
- Neem tenslotte een (hypothetisch) kristal waarvoor $x = 0.5$. Is dit kristal polair? Is er nu een verschil in intensiteit als je gebruik maakt van anomale verstrooiing?

Werkcollege 7 Materiaaleigenschappen en elektrische geleiding

Opgave 1

Katoen bestaat uit het polymeer cellulose, een lineaire keten van glucose moleculen. De ketens zijn onderling verbonden via waterstofbruggen. Als je een katoenen kledingstuk wilt strijken, moet je het eerst natmaken en vervolgens onder druk verhitten. Leg uit hoe dit proces werkt.

Opgave 2

De modulus van Young voor polyethyleen is 1.2 GPa bij kamertemperatuur. Wat is de relatieve uitrekking als een massa van 1 kg aan een polyethyleen draad met een diameter van 1 mm wordt gehangen?

Opgave 3

In de tabel staan de glasovergangstemperaturen T_g van een aantal polymeren. Leg uit waarom de structuur van de monomeren het getoonde effect heeft op T_g

polymeer	structuur	T_g (K)
poly(oxymethyleen)	$-(\text{OCH}_2)_n-$	198
polyethyleen	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-$	253
polyvinylchloride (PVC)	$-(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n-$	354
polystyreen	$-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5))_n-$	381

Opgave 4

Deze opgave gaat over de thermodynamica van een elastiek. Een elastiek is een voorbeeld van een elastomeer.

- Maak een schets van de verhouding tussen amorfe en kristallijne stukken in ontspannen en in uitgerekte toestand.
- Als je een elastiek uitrekt wordt het warmer, als je het laat ontspannen koelt het af. Verklaar dit verschijnsel met behulp van het begrip kristallisatiewarmte.
- Als je een uitgerekt elastiek verwarmt wordt deze korter (indien mogelijk). Dit lijkt contra-intuïtief, maar dit is te verklaren door de totale vrije energie $G = U - TS$ te beschouwen. Geef deze verklaring.

Opgave 5

Leg uit waarom de geleiding van een halfgeleider toeneemt door de volgende oorzaken:

- verhoging van temperatuur
- invallen van licht
- toevoegen van specifieke onzuiverheden (doperen)

Werkcollege 8 Elektrische geleiding, magnetisme, oppervlakken

Opgave 1

Door een stroom te laten lopen over een pn-junctie, maken elektronen een energiesprong van (ongeveer) de verboden energieband (E_{gap}). Voor aluminiumfosfide (AlP) geldt $E_{gap} = 2.5$ eV ($1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$). Bij dit materiaal (in tegenstelling tot Si) wordt bij deze energiesprong licht uitgezonden. Wat is de golflengte van het uitgezonden licht? Hint: de relatie tussen golflengte en energie van een foton is: $\lambda = hc/E$.

Opgave 2

Het magnetische moment van CrCl_3 is $3.81\mu_B$. Hoeveel ongepaarde elektronen heeft Cr?

Opgave 3

(a) De energie van een molecuul met spin S in een magnetisch veld H is gelijk aan:

$$E_H = -g_e\mu_B SH$$

als de dipool precies in de richting van het magneetveld staat: dit is een verlaging van de energie (is de richting omgekeerd, dan kost dit juist energie). In principe kun je op deze manier dus een molecuul magnetisch uitlijnen. Echter, een molecuul heeft tegelijkertijd ook thermische energie, gelijk aan kT . Pas als de magnetische energie minstens zo groot is als de thermische, zal er van magnetische uitlijning sprake zijn. Bereken voor welk magnetisch veld de beide energieën gelijk zijn bij kamertemperatuur en voor $S = 1$.

Opgave 4

Als een molecuul geen magnetisch dipoolmoment heeft (dus $S = 0$), is de uitlijnergie veel geringer, omdat dan alleen het zwakke diamagnetisme van belang is. Bovendien treedt er alleen uitlijning op als er een anisotropie in de susceptibiliteit $\Delta\chi$ aanwezig is. De uitlijnergie is dan:

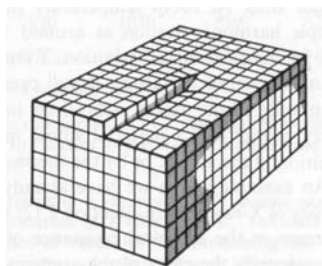
$$E_H = \frac{1}{2} \Delta\chi H^2.$$

Om eiwitkristallen beter te laten groeien, wordt soms geprobeerd om deze in een magneetveld uit te lijnen. Voor het eiwit lysosyme in de tetragonale kristalstructuur is experimenteel bepaald dat de magnetische anisotropie gelijk is aan $5 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-2}$ per eenheidscel (met ieder 8 moleculen).

(a) Welke veldsterkte is nodig om één eenheidscel uit te lijnen bij kamertemperatuur?

(b) Het nieuwe High-Field Magnet Laboratory (HFML) in Nijmegen heeft de krachtigste magneten ter wereld en kan velden opwekken tot ca. 33 T (hoger voor korte perioden). Uit hoeveel eenheidscellen moet een kristal bestaan voordat deze bij kamertemperatuur kan worden uitgelijnd?

(c) Kun je een kristal met een kubisch rooster op deze manier uitlijnen?



Opgave 5

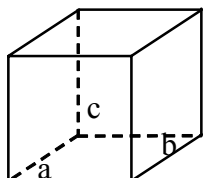
- (a) Construeer in een aantal stappen hoe een groeispiraal ontstaat als een kristal met een schroefdislocatie aangroeit (teken een bovenaanzicht).
- (b) Hoe ziet de groei er uit als er twee schroefdislocaties dicht bij elkaar liggen, maar met het omgekeerde teken (d.w.z. één met stap omhoog, en één met stap naar beneden)? Maak ook hier een bovenaanzicht.

Voorbeeldtentamen

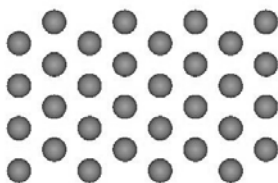
Tentamen FMM5 Inleiding Gecondenseerde Materie, 3 februari 2006, 9.00-12.00

Opgave 1

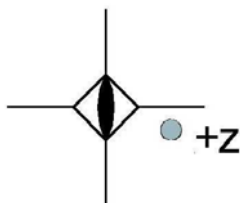
- Teken voor een orthorombisch rooster de P, I, C en F Bravais roosters.
- Wat zijn de essentiële symmetrie elementen in een monoklien kristal? Wat voor gevolgen heeft dit voor de roostervectoren en/of roosterhoeken?
- Teken voor een kubisch rooster de vlakken met Miller indices (101) en $(02\bar{1})$.



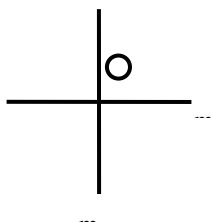
- Teken voor het onderstaande, 2-dimensionale kristal zowel een primitief als een gecentreerd rooster. Waarom is het handig om in dit geval een niet-primitief rooster te kiezen?



- Teken de equivalente posities van het atoom met hoogte z dat in de figuur is aangegeven. Het symbool staat voor een 4-tallige rotatie-inversie as.



- Teken de equivalente posities van het atoom dat in de figuur is aangegeven.



- Welke vlakken worden bedoeld met de notatie $\{100\}$ als het rooster tetragonaal is? Is het antwoord hetzelfde voor een andere kristalklasse?
- Wat is een vloeibaar kristal en hoe kun je dit vergelijken met een gewoon kristal?
- Schets hoe de nematische fase van een vloeibaar kristal er uitziet.

Opgave 2

- Hoe werkt poederdiffractie?
- Cs heeft een bcc structuur. Geef voor dit kristal de structuurfactor:

$$F_{hkl} = \sum_j^{\text{eenheidsceel}} f_j e^{-2\pi i(x_j h + y_j k + z_j l)}$$

- c) Is er sprake van systematische absenties voor het kristal uit b)? Zo ja, welke zijn dat?
- d) De roosterconstante van Ag is 0.409 nm. Onder welke hoek worden de (220) en de (111) reflecties verstrooid als de golflengte van de invallende röntgenstraling 0.1 nm is? Afstand tussen vlakken voor een kubisch rooster: $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$.
- e) Kun je de twee reflecties uit d) tegelijkertijd waarnemen in een eenkristal diffractie experiment?
- f) Teken het reële en reciproke rooster van een 2-dimensionaal kristal met $|\mathbf{a}| = 4 \text{ \AA}$, $|\mathbf{b}| = 3 \text{ \AA}$ en met een hoek van 120° tussen de vectoren. Wat is de lengte van de twee reciproke roostervectoren?
- g) Noem (minstens) twee manieren om het faseprobleem op te lossen.
- h) Schets de Pattersonfunctie die je (in principe) kunt bepalen uit röntgendiffractie gegevens voor een kristal met onderstaande eenheidscel.

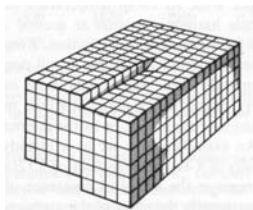


Opgave 3

- a) Wat is polymorfie?
- b) Bereken de pakkingsdichtheid van een kubisch I rooster, waarbij de atomen als harde bollen worden voorgesteld.
- c) Welke kristal is harder: een covalent of een moleculair kristal?
- d) Waarom breekt een paperclip als je deze vaak buigt? Waarom kun je dit beïnvloeden door het materiaal te verhitten?
- e) Schets een randdislocatie.
- f) Wat is de modulus van Young?
- g) Wat is de Madelung constante, en wat is hier constant aan?
- h) Heeft een elastomeer veel of weinig kristallijne gebieden?
- i) Van veel moleculen kun je kristallen groeien via diverse oplosmiddelen. Soms kan het oplosmiddel mee kristalliseren. Kun je dit achterhalen m.b.v. een kristallografische databank?

Opgave 4

- a) Leg, aan de hand van bandentheorie, het verschil uit tussen een metaal, een isolator en een halfgeleider.
- b) Wat gebeurt er met de bandenstructuur als een halfgeleider gedoteerd wordt? Wat heeft dit voor gevolgen?
- c) Kun je bij kamertemperatuur een enkel molecuul uitlijnen in een magneetveld? Verklaar.
- d) De magnetische susceptibiliteit van water is -90×10^{-6} . Is water paramagnetisch of diamagnetisch?
- e) Hoe heet het type dislocatie in onderstaand kristal?



- f) Wat gebeurt er tijdens kristalgroei bij een dergelijke dislocatie? Maak een schets van het groeiverloop.

Tentamenstof

- Atkins' Physical Chemistry 8th edition
 - Hoofdstuk 20
 - van 20.8 *niet* vgl. 20.17 t/m justification 20.4
 - *niet* 20.10 en 20.12
 - *niet* de 'impacts' (wel interessant!)
 - 19.9 (zonder justification 19.6)
 - 25.1
- Dictaat
- *Geen formules, behalve wet van Bragg*

Voor diegenen die de vorige editie hebben:

- Atkins' Physical Chemistry 7th edition
 - Hoofdstuk 23
 - 23.8(a) enkel t/m vgl. 23.16c
 - niet justification 23.4
 - niet de boxen (wel interessant!)
 - H 28, alleen 28.1