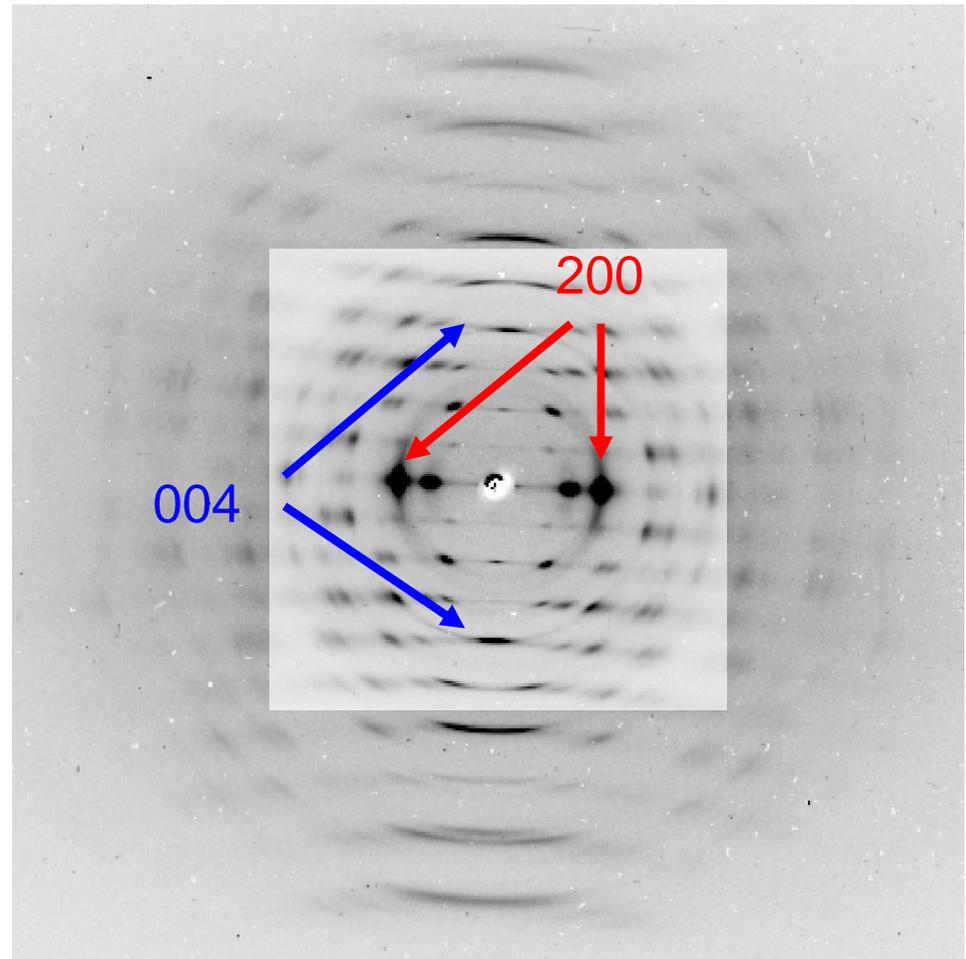
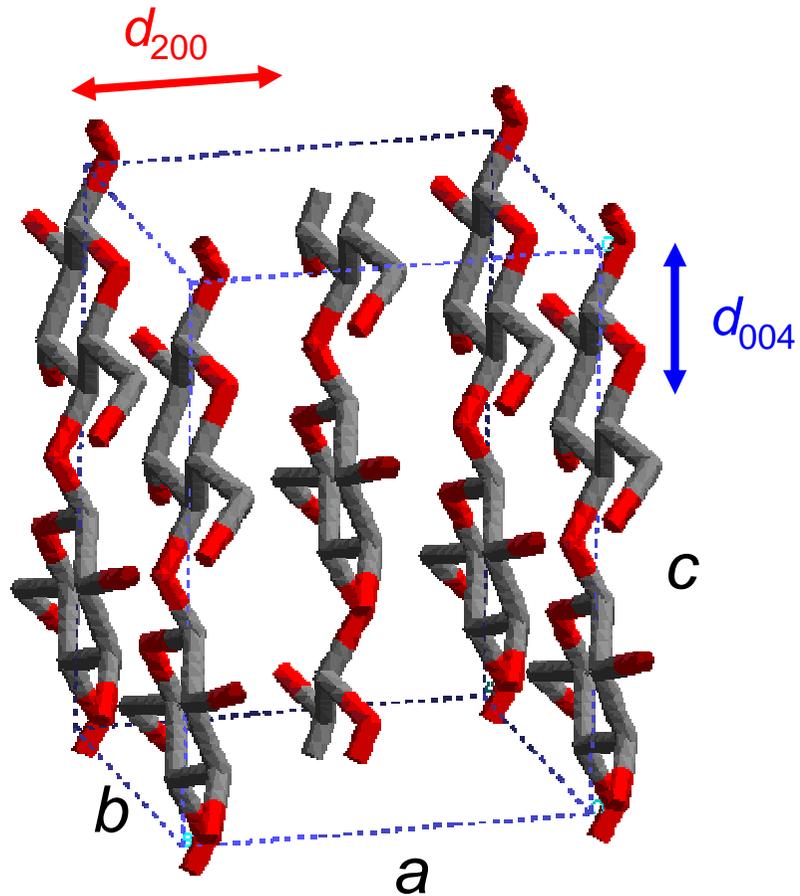


2.1.2 Kristallstruktur von Zellulose

- *native Zellulose I*: parallele Moleküle, monokline bzw. trikline Einheitszelle (I β oder I α)
- *künstliche Zellulose II* (z. B. aus hydrolysiertem Holz: Viskose): antiparallele Moleküle, trikline Einheitszelle, andere Morphologie (kleiner und weniger perfekt geordnete Moleküle), thermodynamisch stabiler

Einschub M1 – M3

festkörperphysikalische Methoden
zur Charakterisierung nanokristalliner Materialien
am Beispiel von Zellulose



einzelne Holzfaser (Pappel)



M. Müller, M. Burghammer, J. Sugiyama
unveröffentlicht

M1: Elektronenmikroskopie

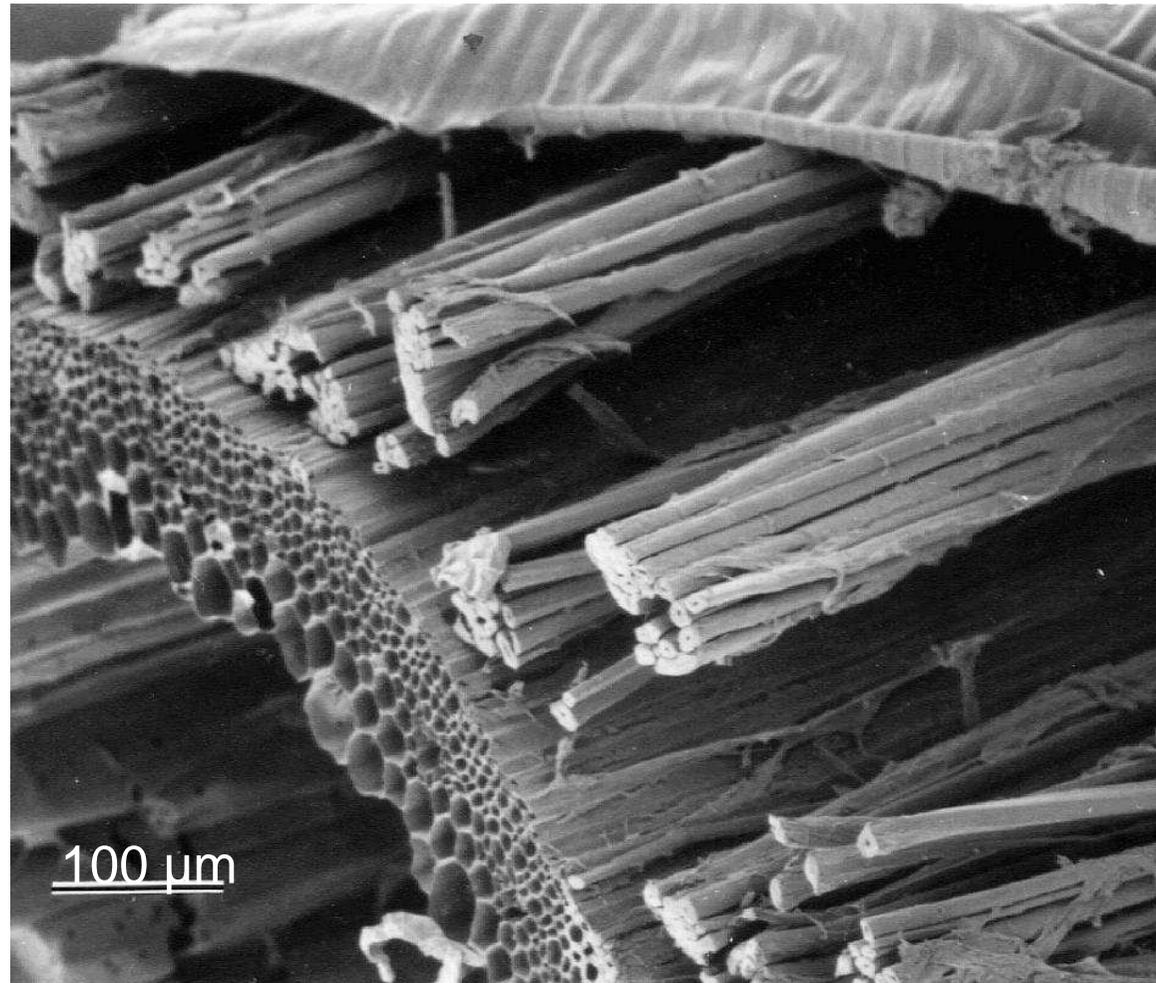
- direkte Methode; mit dem gleichen Gerät ist aber auch Diffraktion möglich (Beugungsbildebene, s. M3.2)
- Wellenlänge von Elektronen: $\lambda \text{ (\AA)} = 12/\sqrt{E \text{ (eV)}}$

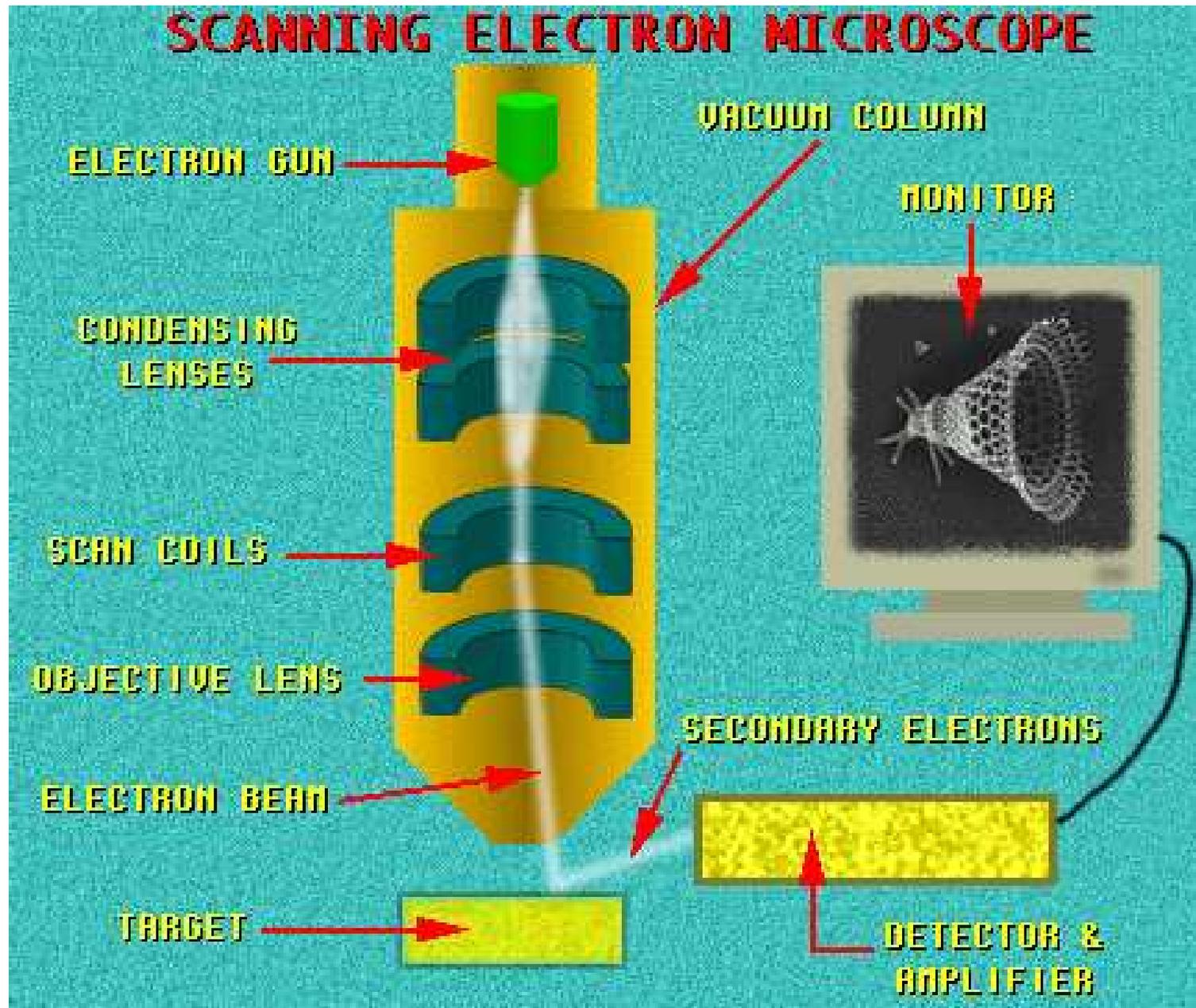
starke Wechselwirkung von Elektronen mit Materie, insbesondere mit *weicher* Materie: **niedrige Dosis** wird benötigt

selbst dann: starke Strahlenschäden, Aufbrechen von Bindungen

M1.1: SEM

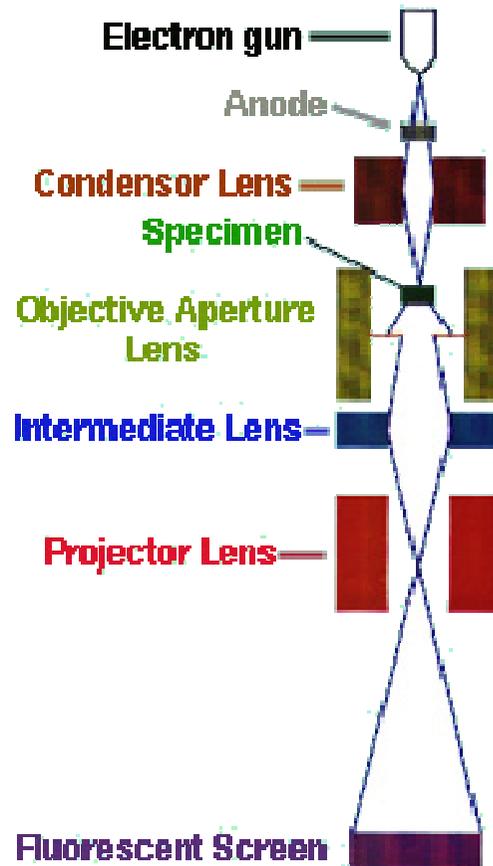
Abbildung **dreidimensionaler** Objekte durch Abrastern mit Elektronenstrahl, Probe muß dafür leitend sein (Aufdampfen von Gold)
Beispiel: **SEM-Aufnahme eines Flachs-Stengels**



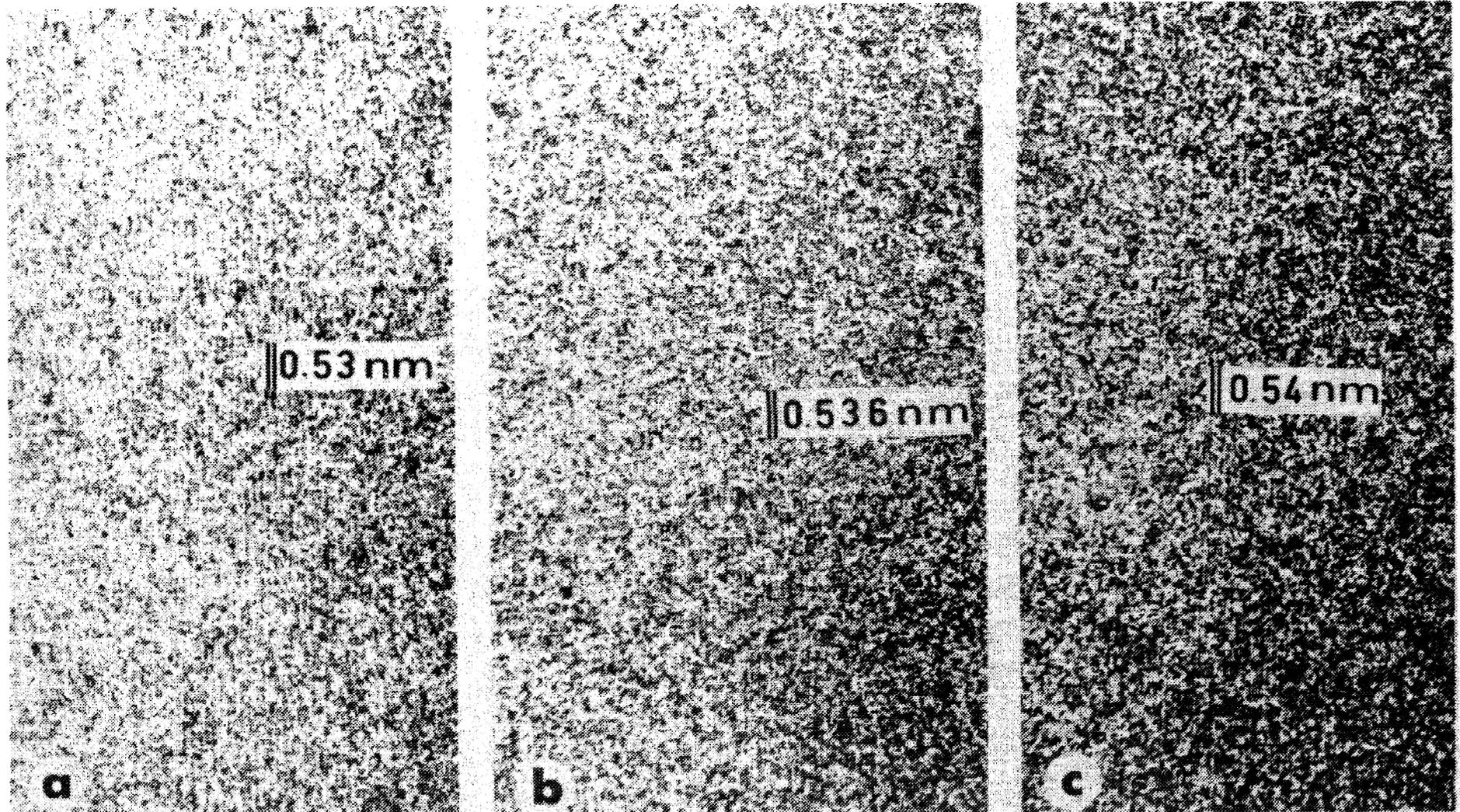


M1.2: TEM

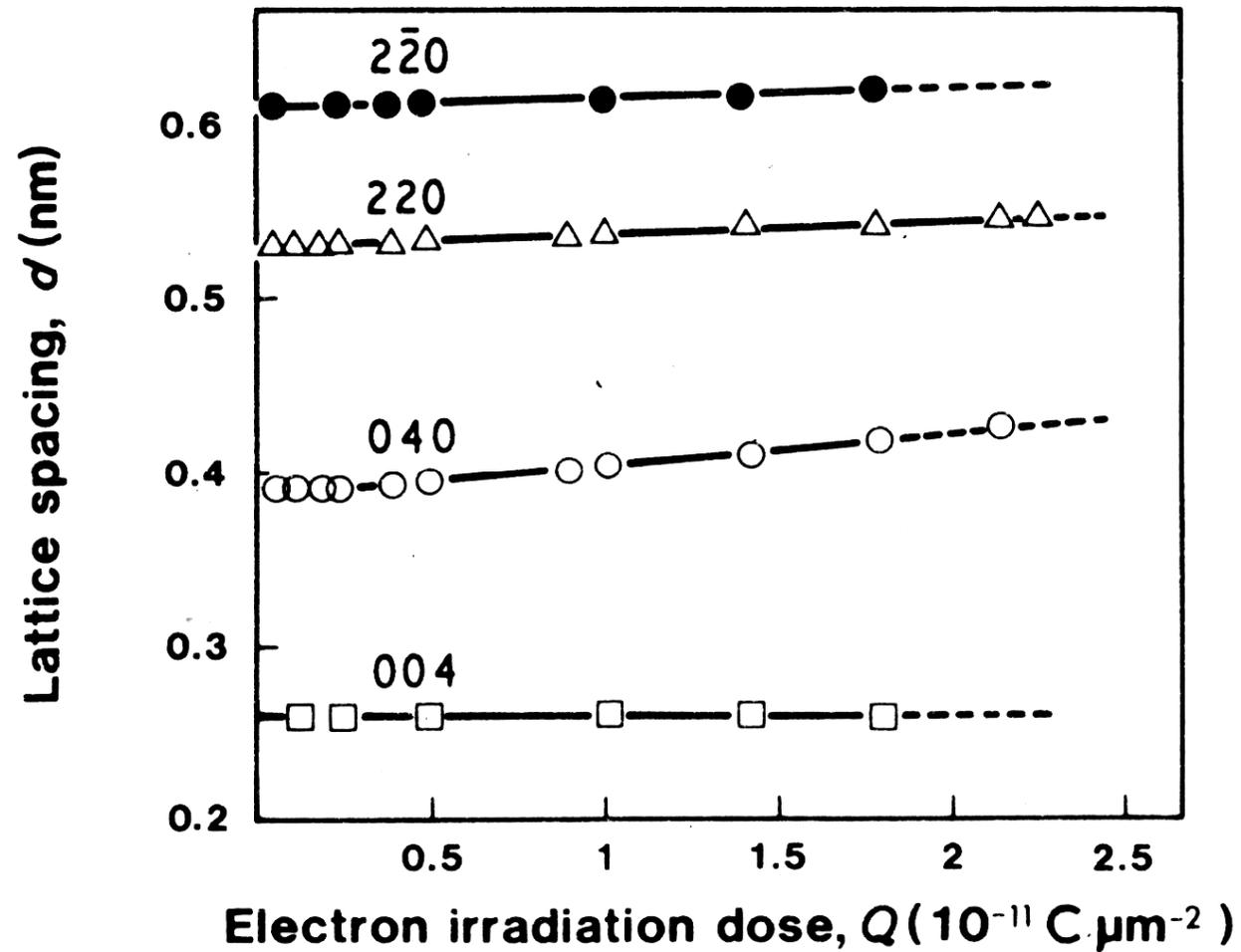
(aufwendige) Präparation sehr dünner Schnitte (starke WW!)
damit **sehr lokale, oberflächensensitive, nicht zerstörungsfreie** Methode



TEM-Bilder dünner Schnitte von Zellulose-Mikrofibrillen
bei verschieden starker Dosis



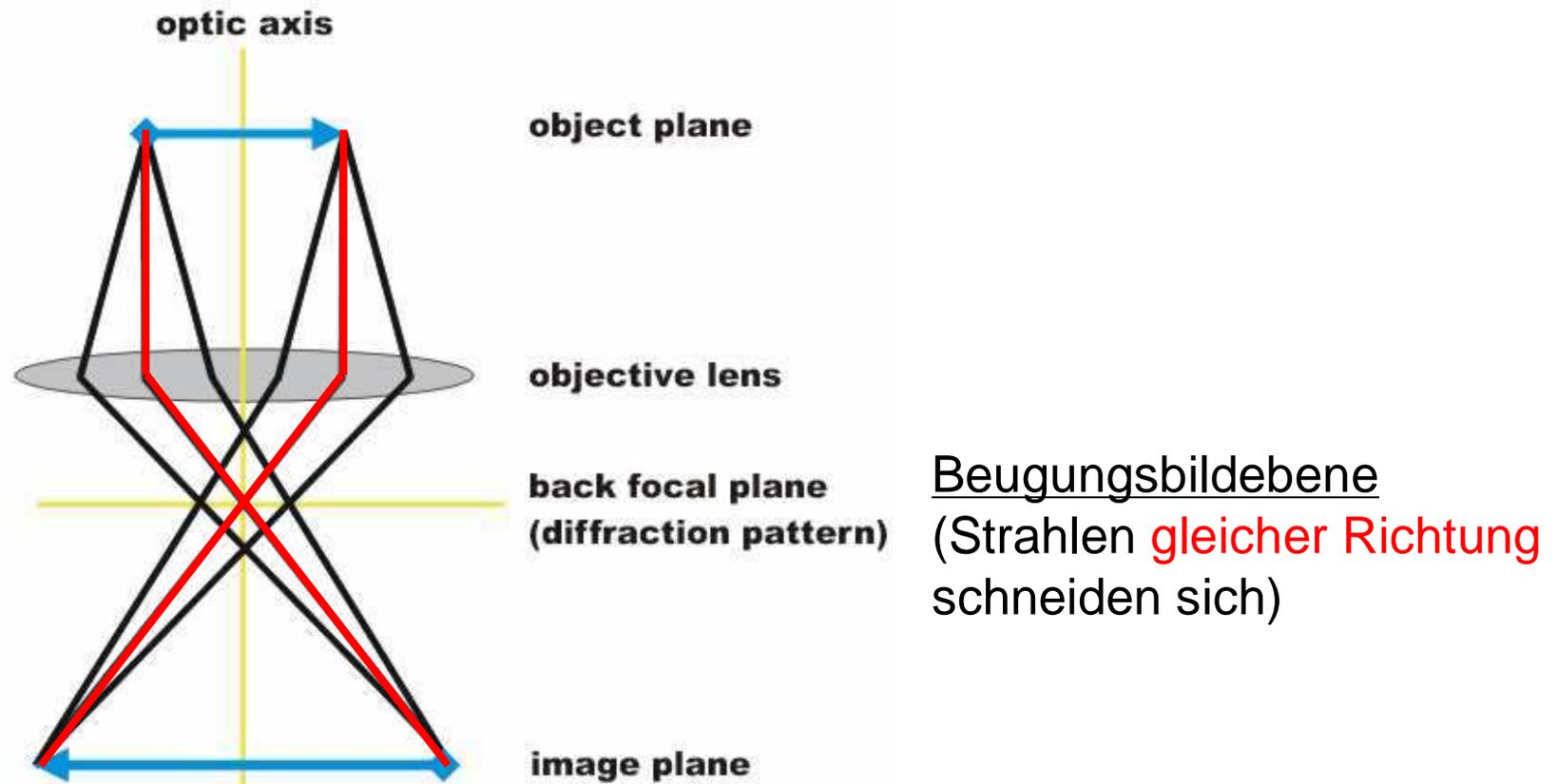
Änderung der Gitterkonstanten in Kristallen mit der Dosis

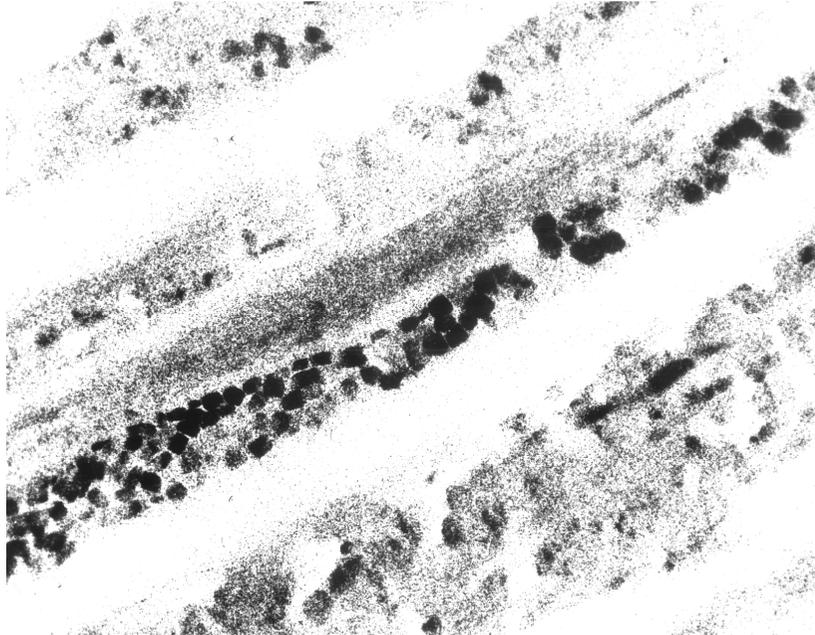


Kontrasterhöhung (nötig wegen niedriger Dosis):

- (i) nachträgliches Filtern der EM-Aufnahmen (Computer)
- (ii) Bragg-Kontrasterhöhung

kleine Objektiv-Apertur (in Beugungsbildebene) stoppt Bragg-reflektierte Elektronen; kristalline Bereiche in Bragg-Bedingung tragen dann nicht zum Bild bei





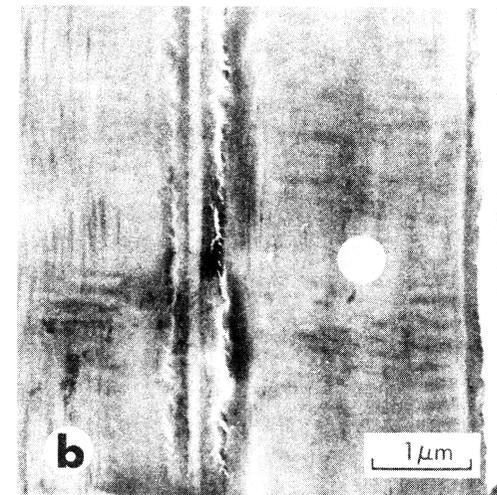
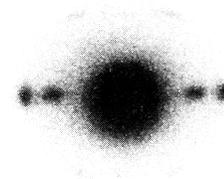
Algenzellwand (Valonia):

- Querschnitt durch Zellulose-MFs
- Bragg-Kontrast

Fichtenholzzelle



a



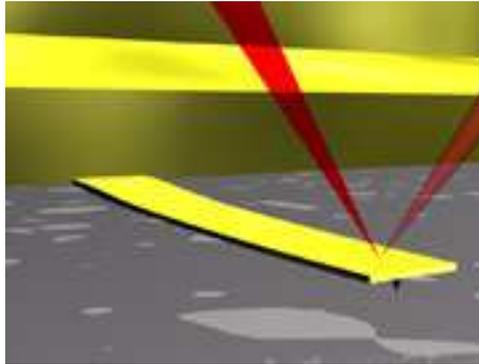
b

M2: Rasterkraftmikroskopie

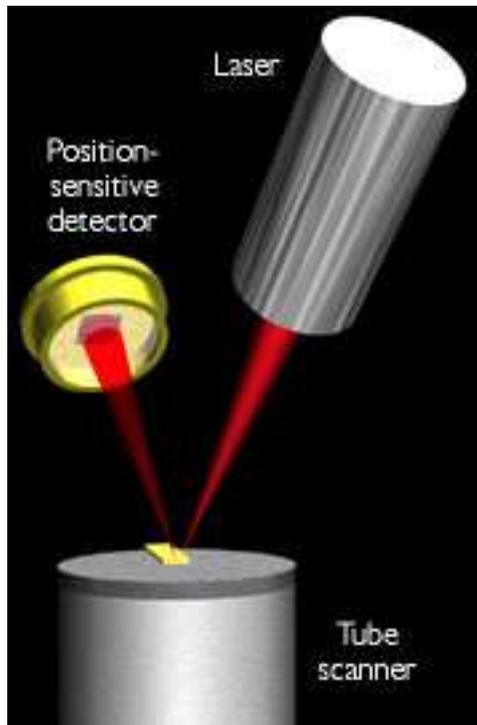
direkte Methode, nur für **Oberflächen**

- Prinzip: schwingende Spitze (aus Silizium) ändert Schwingungsfrequenz durch Kraft (van der Waals) von Probe
- Messung von Oberflächen **biologischer Proben** möglich
- fast **atomare Auflösung** möglich: Gitter an der Oberfläche sichtbar
- weitere Anwendungen: “Wegschaben” von Oberflächenmolekülen; Spannungs-Dehnungs-Messungen an einzelnen Moleküle (Ziehen); lokale Härtebestimmung (Drücken); Funktionalisierung der Spitze durch Anheften geeigneter Moleküle

Rasterkraftmikroskopie

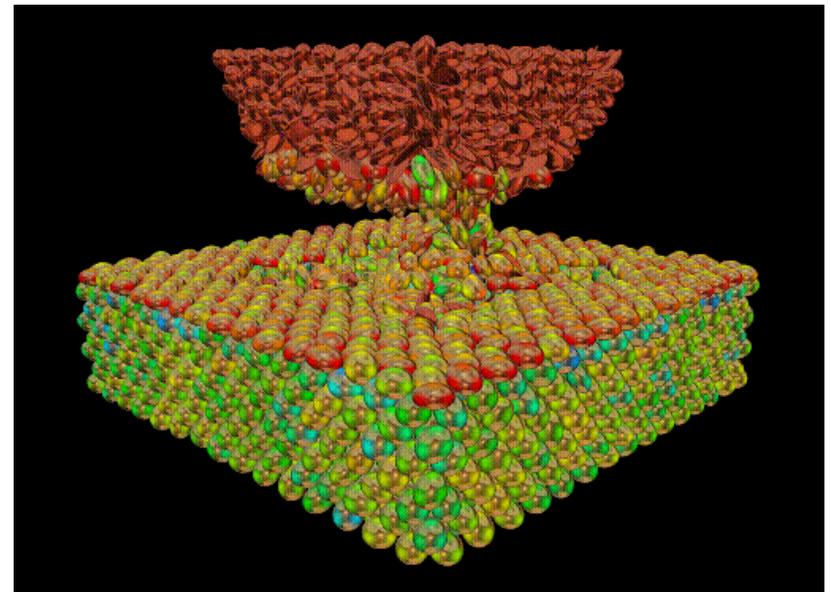


Prinzip



Aufbau

Was an der Spitze passieren kann...



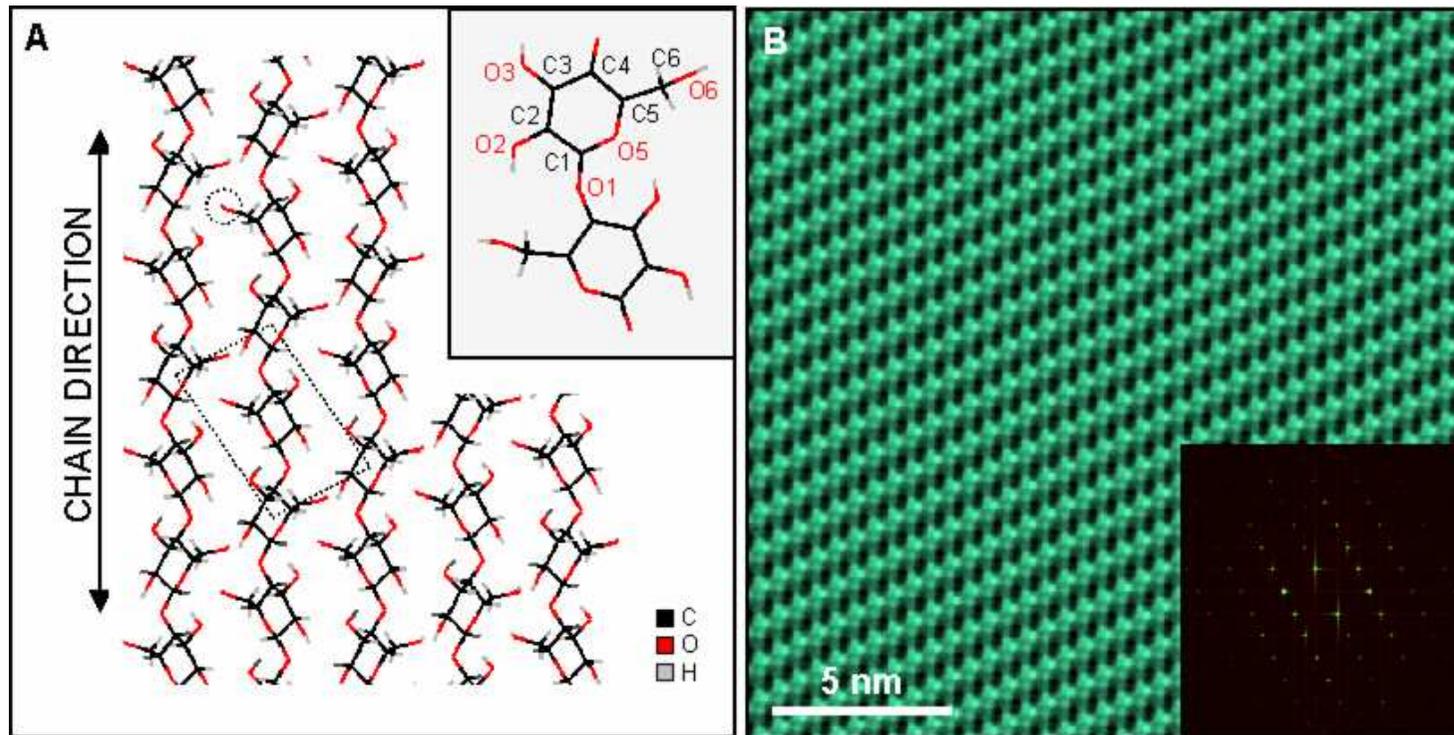
Rasterkraftmikroskope



Geringer Platzbedarf!

Rasterkraftmikroskopie (AFM) an Zellulose

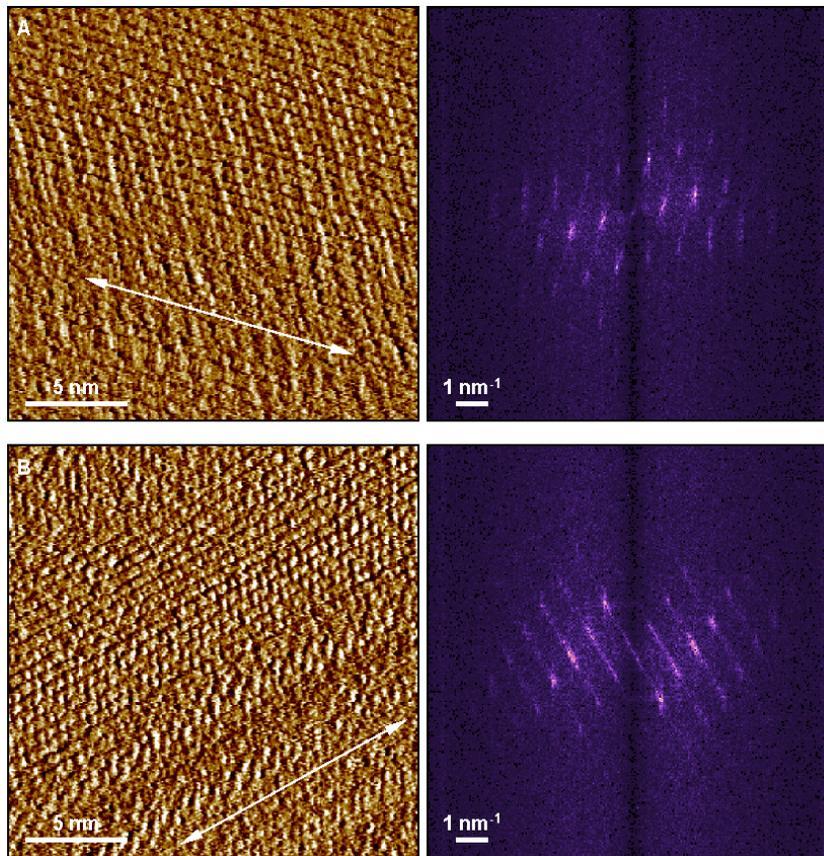
- typische AFM-Spitze: $k = 0.06 \text{ Nm}^{-1}$, $r = 20 - 50 \text{ nm}$
- dennoch fast *atomare* Auflösung!



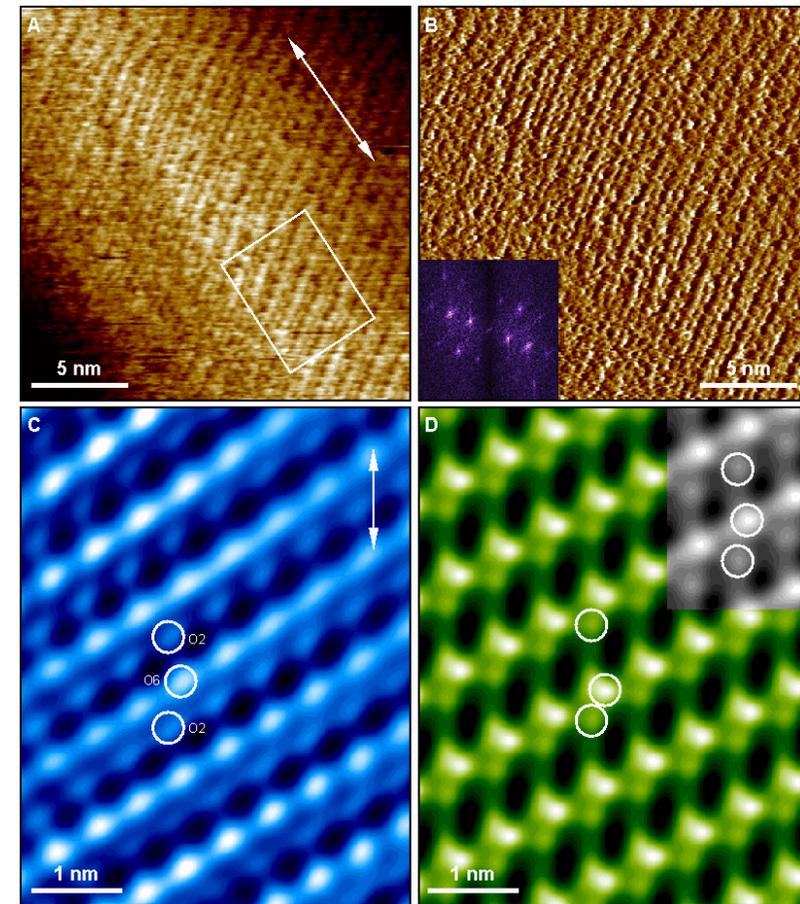
Aufsicht auf (100)-Fläche
von Zellulose I α

Simuliertes AFM-Bild mit
Fourier-Transformation

AFM-Bilder der (100)- Oberfläche mit Fourier-Transformation



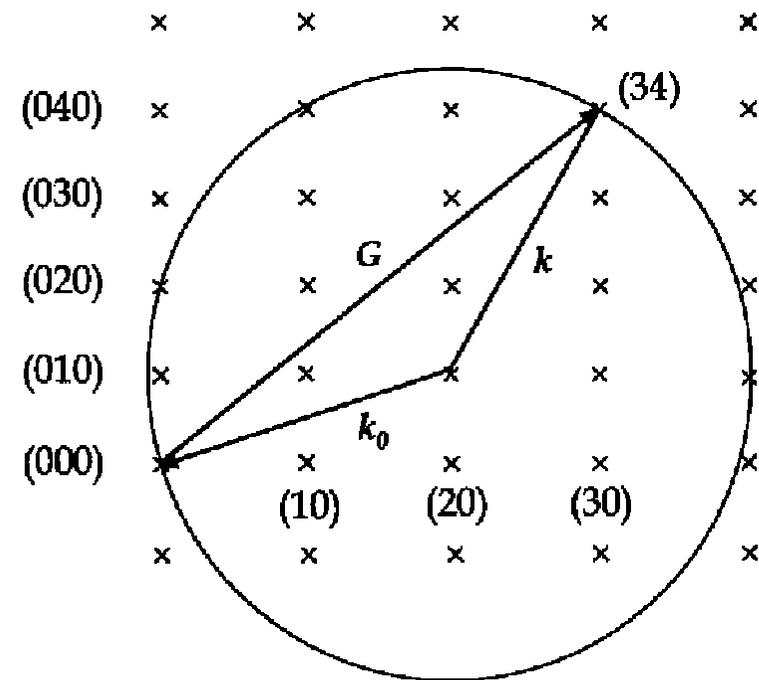
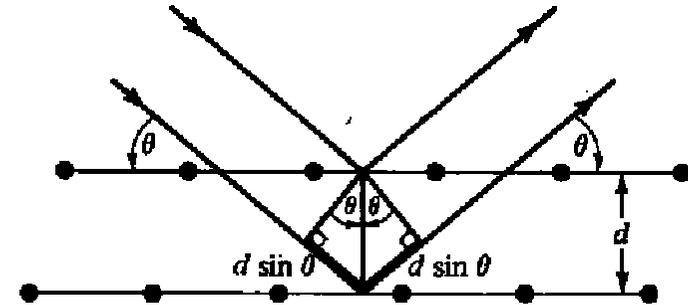
Vergleich mit Simulation zur Atom-Zuordnung



M3: Beugung an periodischen Kristallgittern

Liste wichtiger Grundbegriffe (aus Festkörperphysik / Physik V):

- Bragg-Reflexion
- Miller-Indizes
- reziprokes Gitter, reziproker Gittervektor
- Wellenvektorübertrag / Streuvektor
- Beugungsbedingung $\vec{Q} = \vec{G}$
- Ewald-Konstruktion
- Strukturfaktor

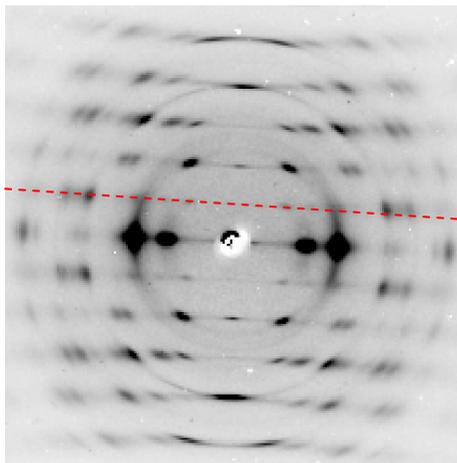
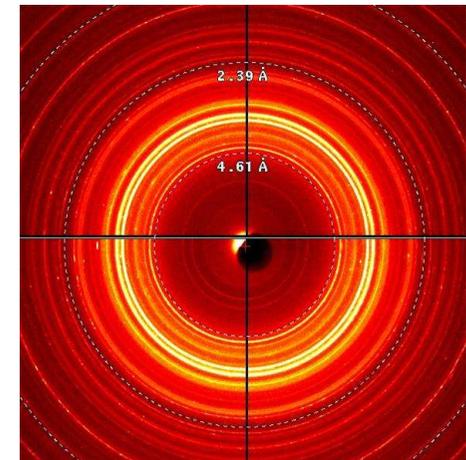


speziell biologische / nanokristalline Materialien

Textur (Orientierungsverteilung von Kristallen):

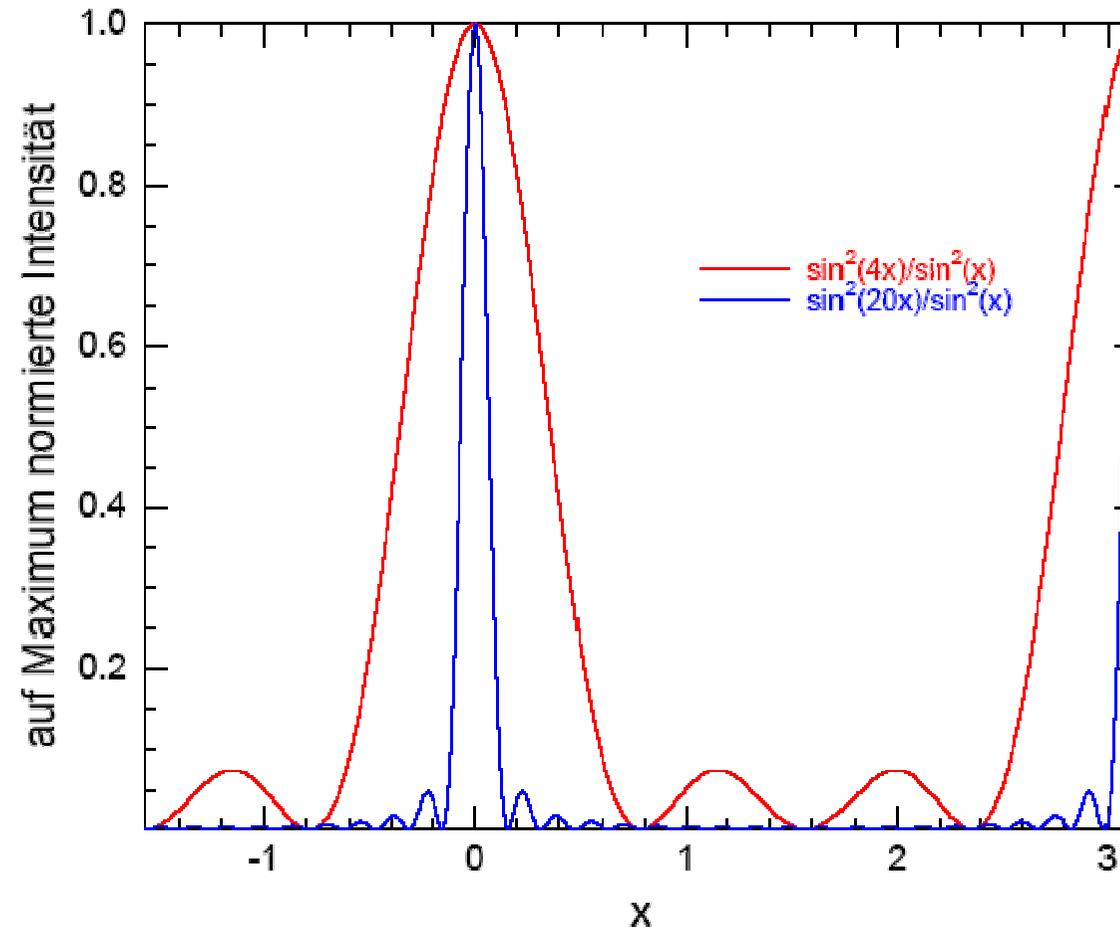
Einkristall (→ allgemeine Textur) → **Fasertextur** → Pulvertextur


 = Vorzugsorientierung (vom Pulver aus)
 = Unordnung (vom Einkristall aus)



Fasertextur gibt mehr Informationen als Pulver: „**Schichtlinien**“ mit gleichem l -Index

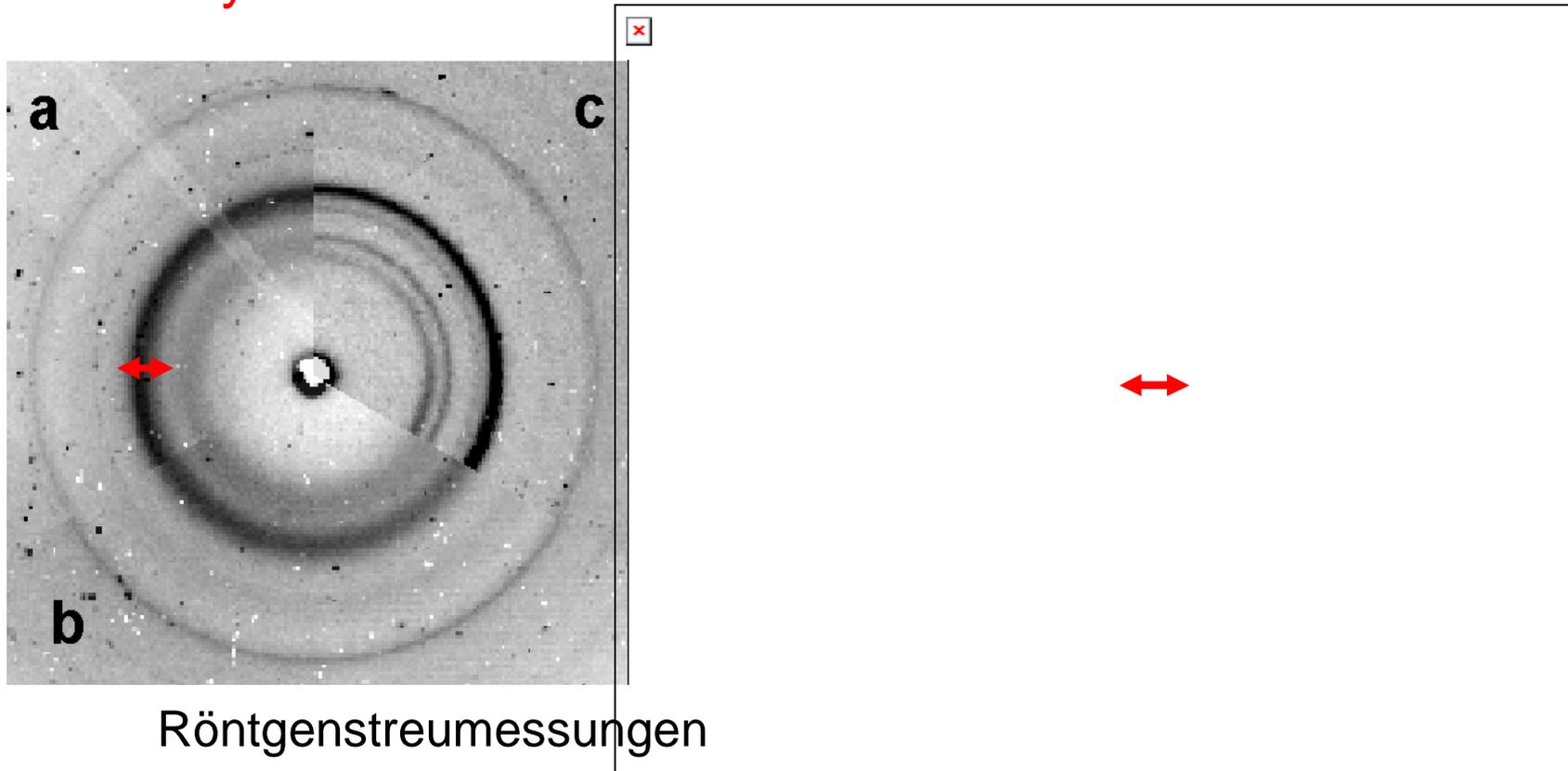
Reflexverbreiterungen (vgl. Laue-Interferenzfunktion;
analog zu Spaltanzahl bei optischen Gittern)



Scherrer-Formel:

$$d \text{ (\AA)} = \frac{2\sqrt{3 \ln 2} \lambda}{\pi \text{ FWHM}_{2\Theta} \cos \Theta}$$

In vitro synthetisierte Zellulose



Röntgenstreuungsmessungen

	d_{200} (Å)	Kristallgröße \varnothing (Å)	Kristallinität (%)
a <i>in vitro</i>	4.00(1)	29(2)	39(4)
b endogen	4.10(3)	21(2)	29(3)
c bakteriell	3.96(1)	62(1)	64(6)



M3.1: Röntgen- und Neutronendiffraktion

Streuung an **Elektronenhülle (Röntgen)** bzw. **Atomkernen (Neutronen)**

↓
Streuvermögen steigt mit Z^2

↓
Streuvermögen variiert regellos
und isotonenabhängig

$$\lambda (\text{\AA}) = 12.4/E (\text{keV})$$

$$\lambda (\text{\AA}) = 0.28/\sqrt{E (\text{eV})}$$

- **quantitative** Kristallstrukturanalyse (schwache Wechselwirkung, rein kinematische Betrachtung wie oben)
- konventionell zunächst nicht ortsauflösend (s. aber M3.3!)
- gute **Faserdiagramme** liefern ausreichend Daten („Auflösung“ 1 Å) 
- Besonderheit **Wasserstoff** (wichtig für biologische Proben!):
 - schwach streuend für Röntgenstrahlung
 - stärker streuend als C, O für Neutronen und Kontrast H – D

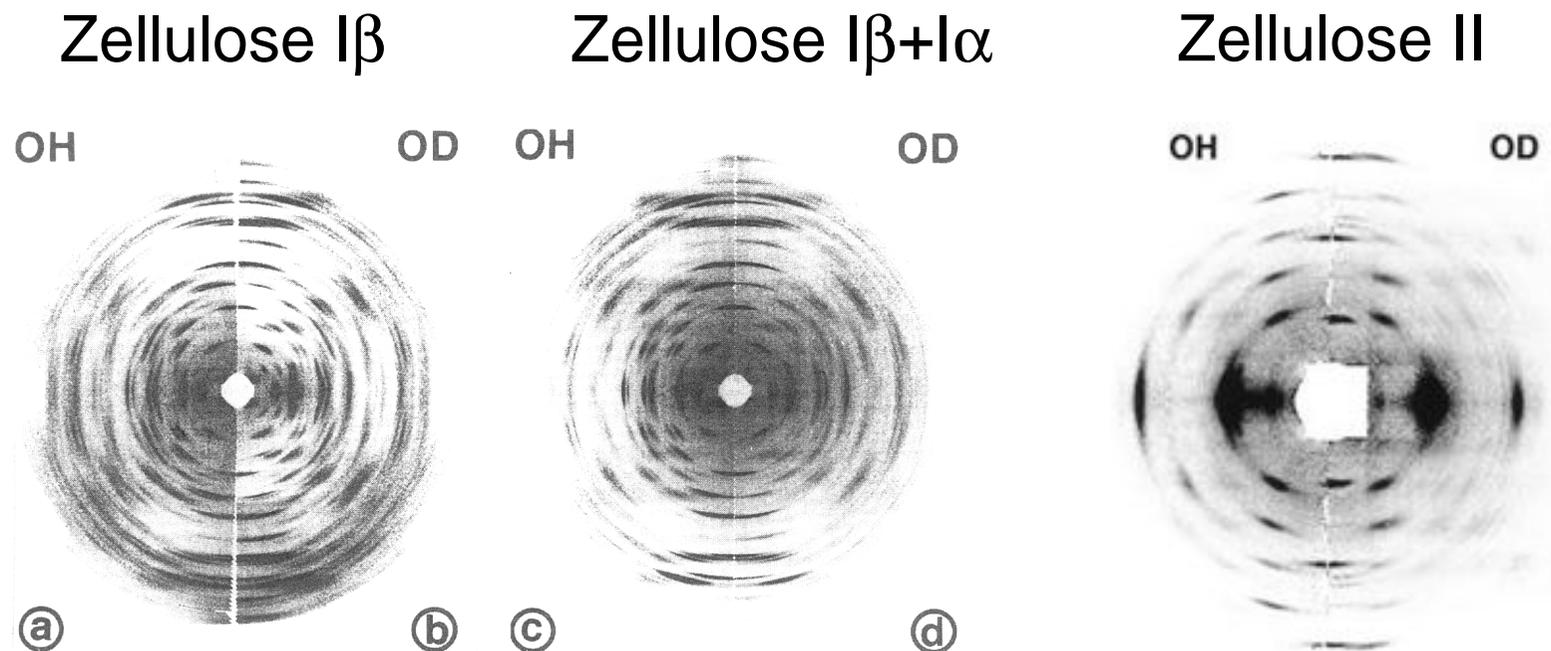


Kontrastvariation für Neutronen durch Deuterierung

unterschiedlicher (Verhältnis D/H 3.2) kohärenter
Neutronen-Streuquerschnitt von H und D

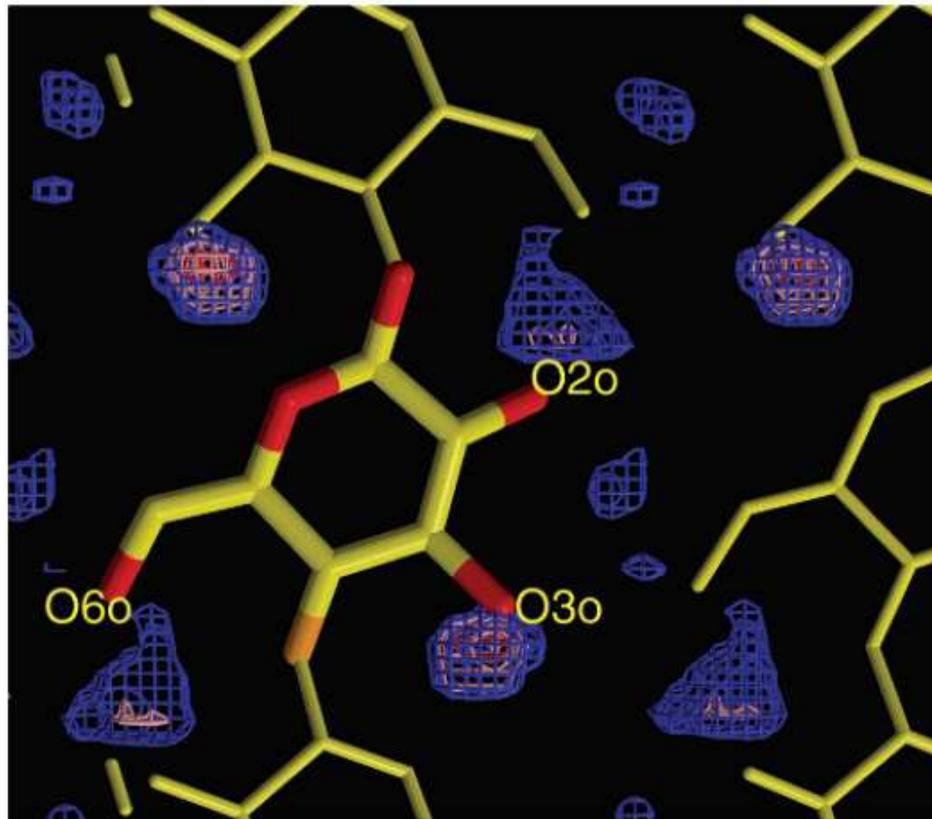
⇒ Strukturfaktor ändert sich bei Deuterierung (Austausch)

⇒ Wasserstoffpositionen genauer bestimmbar



Zellulose I

Wasserstoffdichte aus Differenz H-D



Wasserstoffbrückenbindungen
(aus Atomabständen zu berechnen)

