

## Verwandte Themen

Bremsstrahlung, charakteristische Röntgenstrahlung, Bragg-Streuung, Bohrsches Atommodell, Energieniveaus, Moseley- Gesetz, Rydberg-Frequenz, Abschirmkonstante.

## Prinzip

Verschiedene dünne Proben werden mit polychromatischer Strahlung einer Kupfer-Röntgenröhre durchstrahlt. Die Analyse der durchgelassenen Strahlung erfolgt mit Hilfe eines Einkristalls. Aus den Glanzwinkeln der jeweiligen Absorptionskanten wird die Rydbergkonstante berechnet.

## Material

1 XR 4.0 expert unit, Röntgengerät 35 kV	09057-99	1 Silbernitrat, reinst, 15 g	30222-00
1 X-ray Goniometer	09057-10	1 Mörser mit Pistill, 70 ml, Porzellan	32603-00
1 X-ray Einschub mit Kupfer-Röntgenröhre	09057-50	1 Mikrospatellöffel, Stahl, l = 150 mm	33393-00
1 Zählrohr Typ B	09005-00	1 XR measure 4.0 software	14414-61
1 X-ray LiF-Einkristall in Halter	09056-05	1 Datenkabel USB Steckertyp A/B	14608-00
1 X-ray Blendentubus d = 2 mm	09057-02		
1 X-ray Blendentubus d = 5 mm	09057-03	Zusätzlich erforderlich	
1 Chemikaliensatz für Kantenabsorption	09056-04	PC, Windows® XP oder höher	

Dieser Versuch ist in dem Erweiterungsset „XRS 4.0 X-ray Strukturanalyse“ enthalten.

**Hinweis:** Dieser Versuch kann alternativ mit einer Eisen-Röntgenröhre durchgeführt werden.



Abb. 1: P2541201

**Sicherheitshinweis**

Während der Arbeit mit den Chemikalien sind geeignete Schutzhandschuhe, eine Schutzbrille und geeignete Kleidung zu tragen. Detaillierte Sicherheitsinformationen entnehmen Sie bitte dem Anhang.

**Aufgaben**

1. Analysieren Sie die Kupfer-Röntgenstrahlung mit Hilfe eines LiF-Einkristalls als Funktion des Bragg-Winkels ohne und mit verschiedenen Proben zur K-Kantenabsorption als Absorber und ermitteln Sie die *K*-Absorptionskante verschiedener Absorber aus den Spektren.
2. Berechnen Sie aus den Energiewerten der *K*-Absorptionskanten die Rydberg- und Abschirmkonstante.
3. Verfahren Sie wie in Aufgabe 1 mit verschiedenen Proben zur *L*-Kantenabsorption.
4. Berechnen Sie aus den Energiewerten der *L*-Absorptionskanten wiederum die Rydbergkonstante.



Abb. 2 Anschlüsse im Experimentierraum

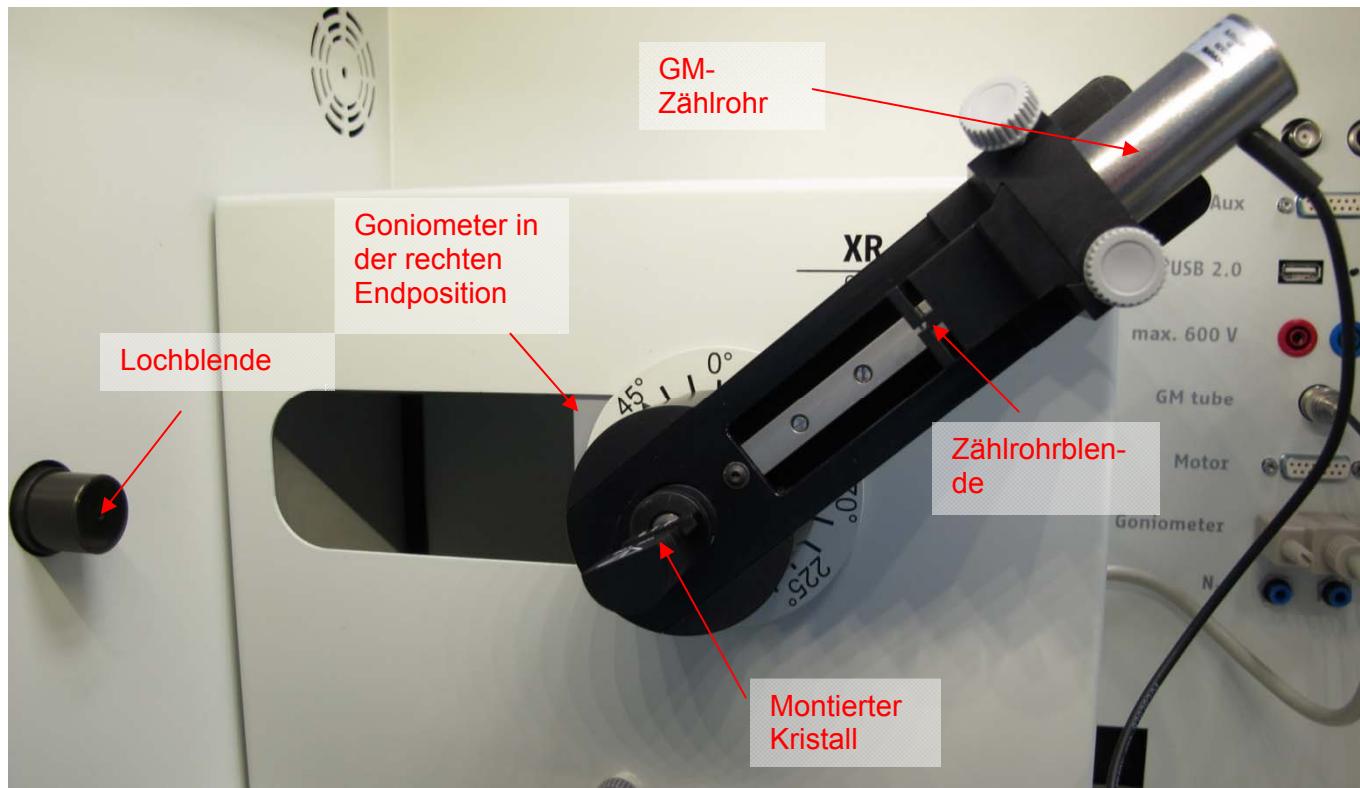


Abb. 3: Aufbau am Goniometer

## Aufbau

Schließen Sie das Goniometer und das Geiger-Müller-Zählrohr an die entsprechenden Buchsen im Experimenterraum an (siehe Kennzeichnung in Abb. 2). Der Goniometerblock mit eingesetzt.

tem Analysatorkristall soll sich in der rechten Endposition befinden. Das Geiger-Müller-Zählrohr mit seiner Halterung wird am hinteren Anschlag der Führungsstangen arretiert. Vergessen Sie nicht, die Zählrohr-Blende vor dem Zählrohr zu montieren (Siehe Abb. 3).

Der Blendentubus mit 2-mm-Durchmesser (ohne Absorber) bzw. 5-mm-Durchmesser (mit Absorber) wird zur Kollimierung des Röntgenstrahls in den Strahlaustritt des Röhreneinschubs eingesetzt (Abb. 3).

**Um den Aufbau zu kalibrieren**, stellen Sie zunächst sicher, dass der richtige Kristall in den Goniometer-Parametern eingegeben ist. Wählen Sie dann „Menü“, „Goniometer“, „Autokalibrierung“. Nun ermittelt das Gerät die optimale Stellung von Kristall und Goniometer zueinander und im Anschluss die Position des Peaks.

## Hinweis

Details zur Bedienung des Röntgengeräts und des Goniometers sowie zum Umgang mit den Einkristallen entnehmen Sie bitte den entsprechenden Bedienungsanleitungen.

## Durchführung

- Der PC und das Röntgengerät werden mit Hilfe des Datenkabels über die USB Buchse verbunden (der entsprechende Anschluss am Röntgengerät ist in Abb. 4 gekennzeichnet).
- Starten Sie nun das „Measure“-Programm: das Röntgengerät erscheint auf dem Bildschirm.
- Indem Sie die verschiedenen Funktionen auf und unter dem abgebildeten Gerät anklicken, können Sie nun das Gerät vom Computer aus bedienen. Alternativ können die Parameter auch am Gerät geändert werden – das Programm übernimmt die entsprechenden Einstellungen automatisch.
- Wenn Sie auf den Experimenterraum klicken (siehe rote Kennzeichnung in Abb. 5), können Sie die Parameter für das Experiment verändern. Wählen Sie die Einstellungen, wie in der Übersicht für die einzelnen Experimente angegeben. Glanzwinkel  $\vartheta = 5^\circ\text{--}26^\circ$ . Für die Aufnahme ohne Absorber wird der Blendentubus mit  $d = 2 \text{ mm}$  verwendet, mit Absorber der Blendentubus  $d = 5 \text{ mm}$ .



Abb. 4: Anschluss des Computers



Abb. 5: Teil der Bedienoberfläche in der Software

### Übersicht Einstellungen am Goniometer und Röntgengerät:

- 2:1-Kopplungsmodus
- Winkelbereich:  $4^\circ\text{--}21^\circ$
- Winkelschrittweite  $0,1^\circ$
- Anodenspannung  $U_A = 35 \text{ kV}$ ; Anodenstrom  $I_A = 1 \text{ mA}$

### Aufnahme ohne Absorber

- Integrationszeit 2 s (Gate-Timer)

### Aufnahme mit K-Kanten-Absorber

- Integrationszeit 3 s (Gate-Timer)

### Aufnahme mit L-Kanten-Absorber

- Integrationszeit 6 s (Gate-Timer)

- Wenn Sie auf die Röntgenröhre klicken (siehe rote Kennzeichnung in Abb. 5), können Sie Spannung und Strom der Röntgenröhre ändern. Wählen Sie die Einstellungen wie in Abb. 6 angegeben.
- Starten Sie das Experiment, indem Sie auf den roten Kreis klicken:

**Hinweis**

Eine Bestrahlung des Geiger-Müller-Zählrohres durch den primären Röntgenstrahl sollte über einen längeren Zeitraum vermieden werden.

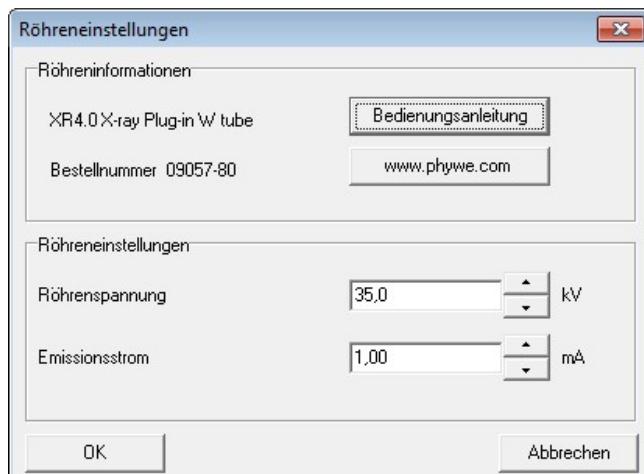


Abb. 6: Einstellung der Spannung der Stromstärke

**Probenpräparation:**

Die Stärke der durchstrahlten Proben sollte zwischen 0,2 mm und 0,4 mm liegen. Sind die Proben zu dünn, ist der Effekt der Kantenabsorption nicht zu beobachten. Zu dicke Proben absorbieren nahezu die gesamte Primärstrahlintensität. Deshalb empfiehlt sich zur Herstellung von Proben geeigneter Dicke folgendes Verfahren:

Zuerst pulverisiert man die Proben mit Hilfe eines Mörsers sehr fein. Dann locht man mit einem Bürolo-



Abb. 7a-d: Probenpräparation. a: gelochtes Papier (3 Lagen) mit Klebefolie; b: Aufbringen des Pulvers, c: Glattstreichen, d: auf der entsprechenden Blende montieren

cher ein Stück eines Papierblattes geeigneter Dicke (2-3 Lagen von Druckerpapier haben diese Dicke) und verschließt auf einer Seite des Papiers die Lochung mit Tesa-film (Abb. 7a). In den auf diese Weise hergestellten kleinen „Topf“ wird nun mit einem Spatel das Probenpulver eingefüllt, glattgestrichen und abschließend wieder mit Tesa-film verschlossen. Das Ganze wird auf den Blendentubus (Lochdurchmesser 5 mm) zurechtgeschnitten und auf diesen aufgeklebt.

**Theorie**

Wechselwirken Röntgenstrahlen mit Materie, so verlieren sie Energie durch Compton-Streuung, Paarbildung oder durch den Fotoeffekt. Die jeweilige Stärke dieser drei Effekte wird von der Energie der Strahlung beeinflusst. In dem hier zur Verfügung stehenden Energiebereich ist überwiegend der Photoeffekt wirksam. Abb. 8 zeigt schematisch den Verlauf der Transmission  $T$  als Funktion der Strahlungsenergie  $E$ . Die Ursache für die als Kantenabsorption bezeichnete Unstetigkeit ist der Photoeffekt.

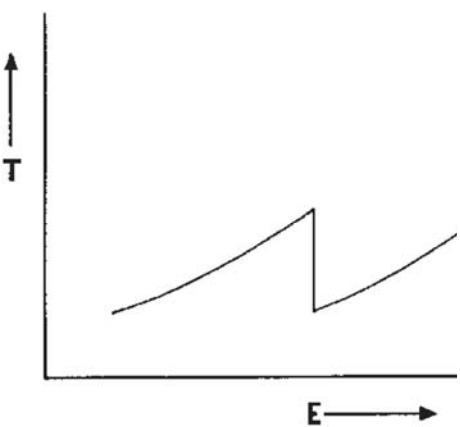


Abb. 8: Schematischer Verlauf der Transmission  $T$  als Funktion der Energie  $E$  im Bereich einer Absorptionskante

Die Bindungsenergie  $E_n$  eines Elektrons auf der  $n$ -ten Schale eines Atoms ist näherungsweise gegeben durch:

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} (Z - \sigma)^2 \frac{1}{n^2} \quad (1)$$

Masse des Elektrons  $m_e = 9,1091 \cdot 10^{-31}$  kg

Ladung des Elektrons  $e = 1,6021 \cdot 10^{-19}$  As

Plancksche Konstante  $h = 6,6256 \cdot 10^{-34}$  Js

Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_0 = 8,8544 \cdot 10^{-12}$  N<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>C<sup>2</sup>

Ordnungszahl  $Z$

Abschirmkonstante  $\sigma$

Hauptquantenzahl  $n$

Mit Einführung der Rydbergkonstanten  $R$ :

$$R = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3} = 3,28989 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \quad (2)$$

Folgt aus (1):

$$E_n = R \cdot h (Z - \sigma)^2 \frac{1}{n^2} \quad (3)$$

Für Elektronen der K-Schale ( $n = 1$ ) gilt für die Abschirmkonstante:  $\sigma \approx 1$ .

*Errechnung der Energien aus den Glanzwinkeln:*

Mit Hilfe der Bragg-Beziehung

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (4)$$

( $d = 201,4$  pm = (002)-Netzebenenabstand des LiF-Kristalls)

Mit  $n = 1$  und der Energiegleichung

$$E = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (5)$$

( $c = 2,998 \cdot 10^8$  ms<sup>-1</sup> = Lichtgeschwindigkeit)

erhält man schließlich aus den Glanzwinkelwerten der Absorptionskanten die Energie ( $n = 1$ ):

$$E = \frac{h \cdot c}{2d \sin \vartheta} \quad (6)$$

In Tabelle 1 sind die aus Abb. 9 entnommenen  $\vartheta$ -Werte der Absorptionskanten für die verschiedenen Absorber angegeben. Daraus wurden mit Hilfe von (6) die Energiewerte  $E_K$  der zugehörigen K-Schalen berechnet. Zum Vergleich sind die entsprechenden Literaturwerte ebenfalls eingetragen.

Zur Berechnung der Rydbergkonstanten  $R$  wird (3) umgeformt.

$$Z = \frac{1}{\sqrt{R \cdot h}} \cdot \sqrt{E} + \sigma \quad (\text{mit } n = 1) \quad (7)$$

**Auswertung**

*Aufgabe 1: Analysieren Sie die Kupfer-Röntgenstrahlung mit Hilfe eines LiF-Einkristalls als Funktion des Bragg-Winkels ohne und mit verschiedenen Proben zur K-Kantenabsorption als Absorber und ermitteln Sie die K-Absorptionskante verschiedener Absorber aus den Spektren.*

In Abb. 9 ist die Intensität  $I$  der Kupfer-Röntgenstrahlung als Funktion des Glanzwinkels  $\theta$  bis zur charakteristischen  $K_{\beta}$ -Röntgenlinie dargestellt. Die obere Kurve zeigt das Spektrum ohne Absorberprobe. Alle weiteren Kurven wurden mit zusätzlicher Absorberprobe aufgenommen. Mit steigender Ordnungszahl des Absorbers verschiebt sich die Absorptionskante zu kleineren Glanzwinkelwerten.

*Aufgabe 2: Berechnen Sie aus den Energiewerten der K-Absorptionskanten die Rydberg- und Abschirmkonstante.*

Mit Hilfe von (6) erhält man die Energien der Kantenabsorption.

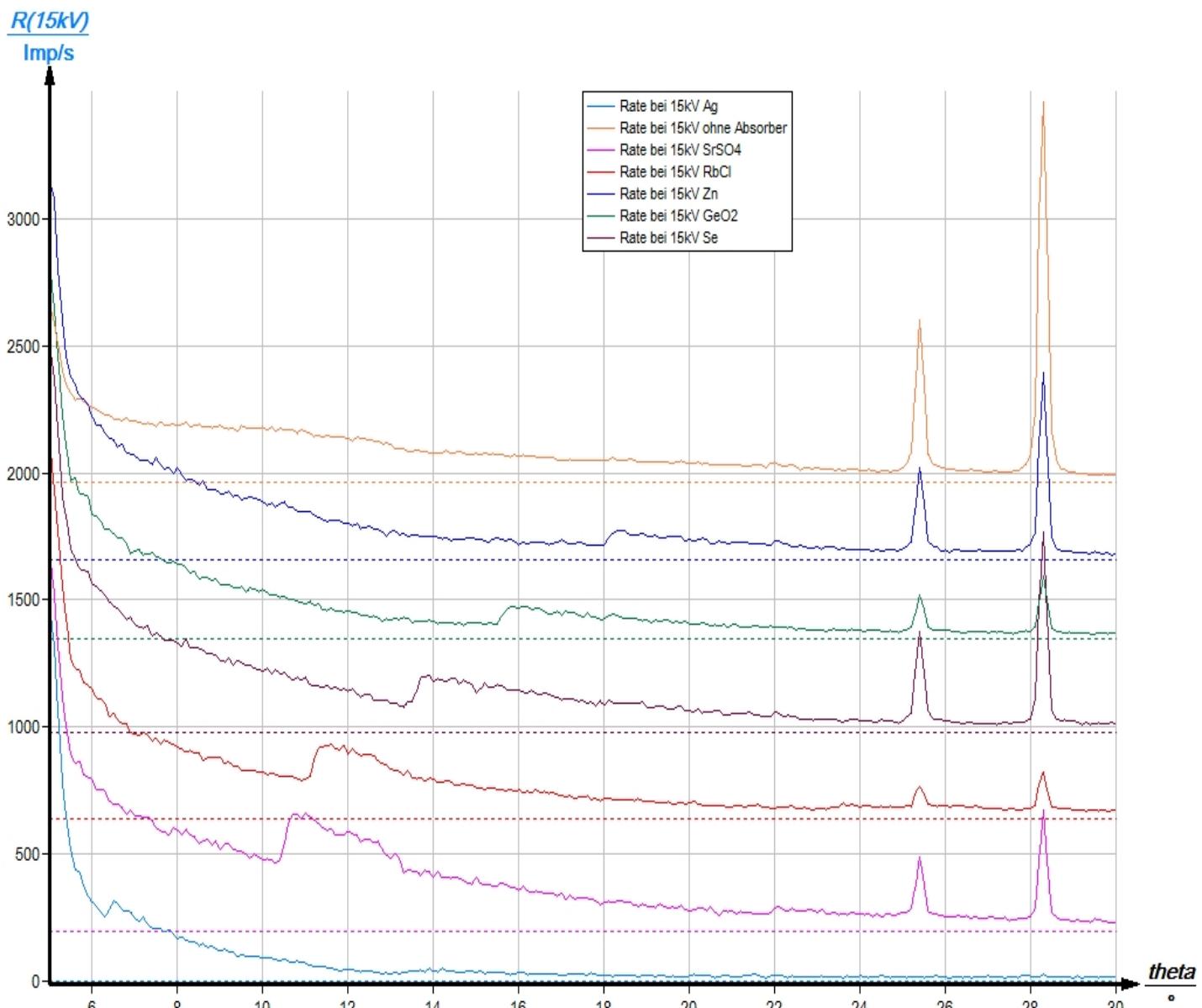


Abb. 9: Das Bremsspektrum von Kupfer ohne Absorber (obere Kurve) und mit den Absorptionskanten der verschiedenen Elemente

Tabelle 1: *K*-Kantenenergien

<i>Z</i>	$\theta_{\text{Exp.}}/^\circ$	$E_K(\text{Exp.})/\text{keV}$	$E_K(\text{Lit.})/\text{keV}$
<b>Zn</b>	30	18,6	9,66
<b>Ge</b>	32	16,1	11,10
<b>Se</b>	34	14,0	12,66
<b>Br</b>	35	13,2	13,47
<b>Rb</b>	37	11,6	15,20
<b>Sr</b>	38	11,0	16,10
<b>Ag</b>	47	6,8	25,51

Abb. 10 zeigt mit den Energiewerten  $E_K(\text{Exp.})$  aus Tabelle 1 die Funktion  $Z = f(\sqrt{E_K})$ .

Aus der Geradengleichung

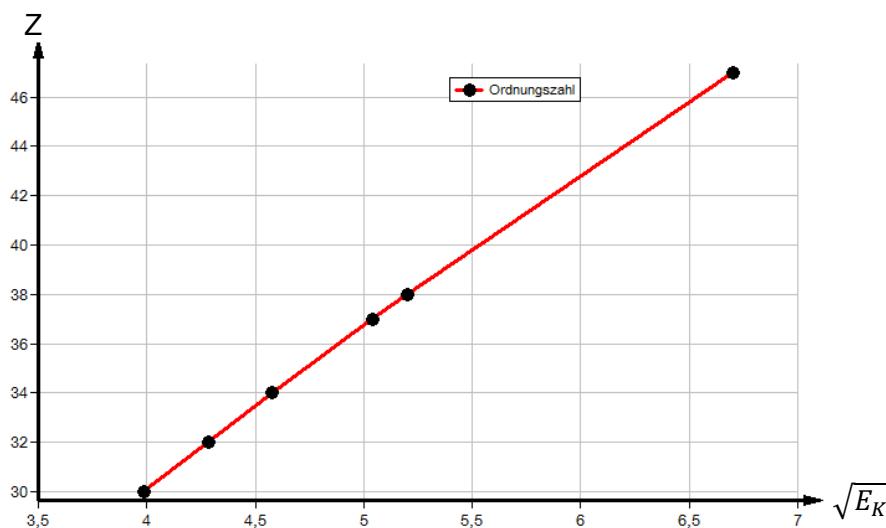


Abb. 10: Moseley-Gerade für *K*-Kantenabsorption zur Bestimmung der Rydbergkonstante

$$a = \frac{1}{\sqrt{R \cdot h}}$$

folgt für die Rydberkonstante

$$R = \frac{1}{h} \cdot \frac{[\Delta(\sqrt{E})]^2}{(\Delta Z)^2} = 3,31 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \quad (8)$$

Mit diesem Wert für  $R$  und den  $E_K(\text{Exp.})$ -Werten aus Tabelle 1 erhält aus (3) als Mittelwert für die Abschirmkonstante:  $\sigma_K = (3,5 \pm 0,1)$ .

Aufgabe 3: Verfahren Sie wie in Aufgabe 1 mit verschiedenen Proben zur L-Kantenabsorption.

Abb. 11 zeigt das Bremspektrum mit Absorptionskanten von Elementen höherer Ordnungszahl. Von den theoretisch zu erwartenden drei Kanten der drei L-Schalen sind allerdings nur zwei zu erkennen. Eine Trennung der Absorptionskanten der beiden eng benachbarten Unterschalen  $L_1$  und  $L_2$  ist hier nicht möglich.

Aufgabe 4: Berechnen Sie aus den Energiewerten der L-Absorptionskanten wiederum die Rydbergkonstante.

Die Tabelle 2 enthält die Ergebnisse für die L-Kantenabsorption. Der zum Vergleich angegebene Literaturwert  $E_{L1,2}$  ist aus den entsprechenden  $L_1$ - und  $L_2$ -Werten gemittelt worden.

Eine Auswertung mit Hilfe von (1) ist hier nicht sinnvoll, weil neben der Coulomb-Wechselwirkung noch andere Wechselwirkungsprozesse zu berücksichtigen sind. Man kann jedoch mit (1) eine grobe Abschätzung über die Abschirmung der Elektronen auf L-Schalen erzielen. Aus (3) und  $n = 2$ , sowie mit den in der Tabelle 2 angegebenen, experimentell bestimmten Energiewerten ergibt sich folgender Vergleich:

$$\sigma(K) \ll \sigma(L_{1,2}) \approx 15 < \sigma(L_3) \approx 20$$

Der Anstieg der Abschirmkonstante verdeutlicht den abnehmenden Einfluss des Kernpotentials auf die Elektronen der äußeren Schalen.

Tabelle 2: L-Kantenenergien

	W ( $Z = 74$ )	Hg ( $Z = 80$ )	Pb ( $Z = 82$ )	Bi ( $Z = 83$ )
$\vartheta(L_{1,2})^\circ$	15,5	12,4	11,6	11,2
$E_{L1,2}$ Exp./keV	11,52	14,33	15,31	15,85
$E_{L1,2}$ Lit./keV	11,82	14,52	15,53	16,05
$\vartheta(L_3)^\circ$	17,6	14,5	13,6	13,2
$E_{L3}$ Exp./keV	10,20	12,29	13,09	13,48
$E_{L3}$ Lit./keV	10,21	12,28	13,04	13,42

Abb. 12 zeigt wieder für  $L_{1,2}$  und  $L_3$  den zugehörigen linearen Verlauf der Funktion  $Z = f(\sqrt{E_L})$  (9)

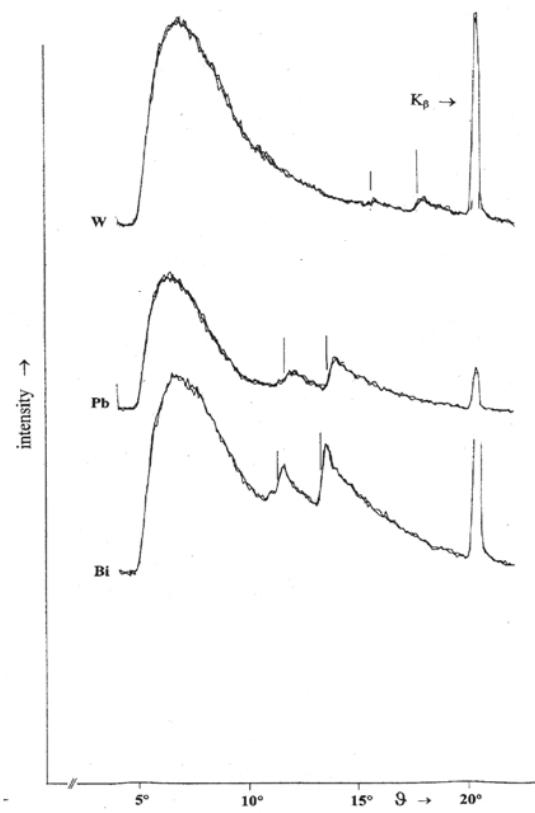


Abb. 11: Das Bremspektrum von Kupfer mit L-Absorptionskanten verschiedener Elemente

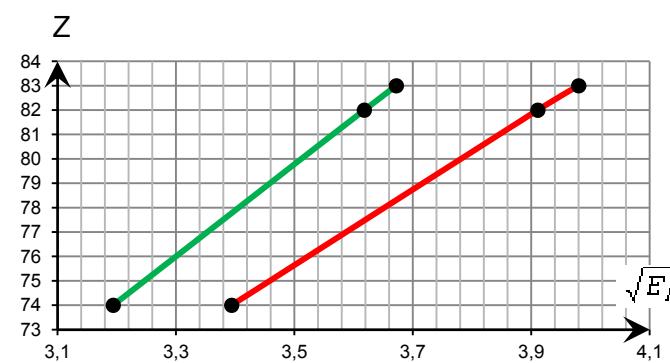


Abb. 12: Moseley-Geraden für L-Kantenabsorption

## Measure

Zur Auswertung der Messungen mit Hilfe der Software „measure“ sind zuerst in den Spektren die Glanzwinkel  $\vartheta$  (Kristallwinkel = x-Achse) in die entsprechenden Werte für die Energien umzuwandeln. Dazu sind nacheinander folgende Funktionen anzuwählen:

1. „Messauswertung“ – „Röntgenspektroskopie“ – „x-Achse umrechnen“ – „Energie ( $n = 1$ )“.

Aus den jetzt umgewandelten Spektren ( $\text{Imp/s} = f(E/\text{keV})$ ) erhält man die Moseley-Gerade mit folgenden Schritten:

2. Nacheinander „Messauswertung“ – „Röntgenspektroskopie“ – „Moseley-Gerade“ anklicken.

Es erscheint das Zusatzfenster „Moseley-Gerade“. Hier ist zwischen *K*- und *L*-Kantenabsorption zu wählen.

Dann wird die Mitte der Absorptionskante schmalbandig mit Hilfe des Markers gekennzeichnet und danach „übernehmen“ angeklickt. Bei Bedarf kann der Bereich der Absorptionskante mit Hilfe der Lupenfunktion vergrößert dargestellt werden.

Wurden vor der eigentlichen Messung im Startfenster der Absorber und seine Ordnungszahl eingetragen, erscheint nun das zugehörige Wertepaar für die Kantenenergie und die Ordnungszahl. Letztere kann aber auch nachträglich im Zusatzfenster „Moseley-Gerade“ eingefügt werden.

Das gleiche Verfahren ist für die übrigen Spektren mit den verschiedenen Absorbern zu wiederholen.

Zur Anzeige der Geraden wird nun „Moseley-Gerade erstellen“ angeklickt.

Die Rydberg-Konstante erhält man abschließend durch Anklicken von „Messauswertung“ – „Röntgenspektroskopie“ – „Rydberg-Konstante bestimmen“.

Mit „Darstellungsoptionen“ – „Messkanäle“ und „Symbole“ können bei Bedarf in die Moseley-Gerade die zugehörigen Messpunkte eingetragen werden.

**Entsorgung**

Schwermetallhaltige Abfälle nicht in den Hausmüll entsorgen.

**Anhang**

Gefahrensymbol und Signalwort	H-Sätze: Gefährdungen	P-Sätze: Sicherheitshinweise
-------------------------------	-----------------------	------------------------------

**Rubidiumchlorid (RbCl)**

- -- -

**Germanium(IV)oxid (GeO<sub>2</sub>)**

H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.  
H332: Gesundheitsschädlich bei Einatmen.

**Silber (I)chloride (AgCl)**

- -- -



H400: Sehr giftig für Wasserorganismen.

P273: Freisetzung in die Umwelt vermeiden.

**Zink**

- -- -

**Selen**

- -- -



H301: Giftig bei Verschlucken.  
H331: Giftig bei Einatmen.  
H373: Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.  
H413: Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.

**Kaliumbromid (KBr)**

- -- -



H315: Verursacht Hautreizungen  
H319: Verursacht schwere Augenreizung.  
H335: Kann die Atemwege reizen.

P261: Einatmen von Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol vermeiden.  
P305 + P351 + P338: Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.

**Strontiumsulfat (SrSO<sub>4</sub>)**

- -- -

**Blei(IV)oxid (PbO2)**

H272: Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.  
H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.  
H332: Gesundheitsschädlich bei Einatmen.  
H360: Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen.  
H373: Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.  
H410: Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.

P201: Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.  
P220: Von Kleidung /.../ brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren.  
P273: Freisetzung in die Umwelt vermeiden.  
P308 + P313: Bei Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.  
P501: Inhalt / Behälter ... zuführen.

**Wolfram(IV)oxid (WO2)**

H335: Kann die Atemwege reizen.

-

**Bismut(III)oxid (Bi2O3)**

H315: Verursacht Hautreizungen.  
H319: Verursacht schwere Augenreizung.  
H335: Kann die Atemwege reizen.

P261: Einatmen von Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol vermeiden.  
P305 + P351 + P338: Bei Berührung mit den Augen Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen. Bei Kontakt mit den Augen: Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.

