Strukturbestimmung von NaCl-Einkristallen verschiedener Orientierungen (Artikelnr.: P2541301)

Curriculare Themenzuordnung

Fachgebiet:	Bildungsstufe:	Lehrplanthema:	Unterthema:	Experiment:
ILIAS	Physik	Hochschule	Moderne Physik	Röntgenphysik

Schwierigkeitsgrad	Vorbereitungszeit	Durchführungszeit	empfohlene Gruppengröße
Schwer	1 Stunde	2 Stunden	2 Schüler/Studenten

Zusätzlich wird benötigt:

- PC

Versuchsvarianten:

Schlagwörter:

Charakteristische Röntgenstrahlung, Energieniveaus, Kristallstrukturen, Reziproke Gitter, MillerscheIndizes, Atomfaktor, Strukturfaktor, Bragg-Streuung

Überblick

Kurzbeschreibung

Prinzip

Die Spektren der von **NaCl**-Einkristallen mit verschiedenen Orientierungen reflektierten Röntgenstrahlen werden analysiert. Aus den Bragg-Winkeln der charakteristischen Linien ergeben sich die zugehörigen Netzebenenabstände.

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

Robert-Bosch-Breite 10
37079 Göttingen
Tel: 0551 604 - 0
Fax: 0551 604 - 107
info@phywe.de
www.phywe.de

Schüler-/Studentenblatt

Gedruckt: 13.11.2017 17:46:34 | P2541301

Abb. 1: P2541301

Material

Position	Material	Bestellnr.	Menge
1	XR 4.0 expert unit Röntgengerät, 35 kV	09057-99	1
2	XR 4.0 X-ray Goniometer	09057-10	1
3	XR 4.0 X-ray Einschub mit Kupfer-Röntgenröhre	09057-51	1
4	Geiger-Müller Zählrohr 15 mm (Typ B)	09005-00	1
5	XR 4.0 X-ray Universal Kristallhalter für Röntgengerät	09058-02	1
6	XR 4.0 X-ray NaCl-Einkristalle, Satz von 3 Stück	09058-01	1
7	XR 4.0 Software measure X-ray	14414-61	1
8	Datenkabel USB Steckertyp A/B	14608-00	1
9	XR 4.0 X-ray Blendentubus d = 2 mm	09057-02	1
Zusätzlich erforderlich			
	PC, Windows® XP oder höher		

Aufgaben

1. Bestimmen Sie die Intensität der von den **NaCl**-Einkristallen mit den Orientierungen [100], [110] und [111] reflektierten Röntgenstrahlen als Funktion des Bragg-Winkel.
2. Ordnen Sie die Reflexe den entsprechenden Netzebenen die durch ihre Miller-Indices gegeben sind zu.
3. Bestimmen Sie die Gitterkonstante und berechnen Sie den Netzebenenabstand.
4. Bestimmen Sie die Masse einer Zelle und die Anzahl an Atomen in der Zelle.

Robert-Bosch-Breite 10
37079 Göttingen
Tel: 0551 604 - 0
Fax: 0551 604 - 107
info@phywe.de
www.phywe.de

Aufbau und Durchführung

Aufbau

Schließen Sie das Goniometer und das Geiger-Müller-Zählrohr an die entsprechenden Buchsen im Experimentierraum an (siehe Kennzeichnung in Abb. 2). Der Goniometerblock mit eingesetztem 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. 3a).

Der Blendentubus mit 2-mm-Durchmesser wird zur Kollimierung des Röntgenstrahls in den Strahlausgang des Röhreneinschubs eingesetzt (Abb. 3b).

Abb. 2: Anschlüsse im Experimentierraum

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

Kalibrierung

Genaue Winkelpositionen der Reflexe sind nur bei korrekter Justierung des Goniometers zu erwarten. Ist aus irgendeinem Grund das Goniometer dejustiert, so kann dieser Fehler entweder mit der Funktion Autokalibrierung oder manuell korrigiert werden:

- Autokalibrierung:
  Das Anodenmaterial der Röntgenröhre wird automatisch erkannt, der Kristall muss manuell unter „Menü“, „Goniometer“, „Parameter“ eingestellt werden. Wählen Sie „Menü“, „Goniometer“, „Autokalibrierung“. Nun ermittelt das Gerät die optimale Stellung von Kristall und Goniometer zueinander und im Anschluss die Position des Peaks. Die entsprechenden Kalibrierkurven werden auf dem Display angezeigt. Die neukonfigurierte Nulllage des Goniometersystems bleibt auch nach Abschalten des Röntgengerätes erhalten.
- manuelle Kalibrierung:
  Zur manuellen Kalibrierung ist der Analysatorkristall manuell in die theoretische Glanzwinkelposition ϑ zu bringen (entsprechend das Zählrohr auf 2ϑ). Durch iteratives Drehen von Kristall und Zählrohr um wenige $\pm 1/10^{\circ}$ um diese Winkellagen ist nun das Intensitätsmaximum der Linie aufzusuchen.
  Danach werden im gekoppelten Modus der Kristall und Detektor um den jeweiligen Fehlbetrag korrigiert in Nulllage gebracht, die anschließend mit „Menü“, „Goniometer“ und dann „Set to zero“ bestätigt werden muss.

Robert-Bosch-Breite 10
37079 Göttingen
Tel: 0551 604 - 0
Fax: 0551 604 - 107
info@phywe.de
www.phywe.de

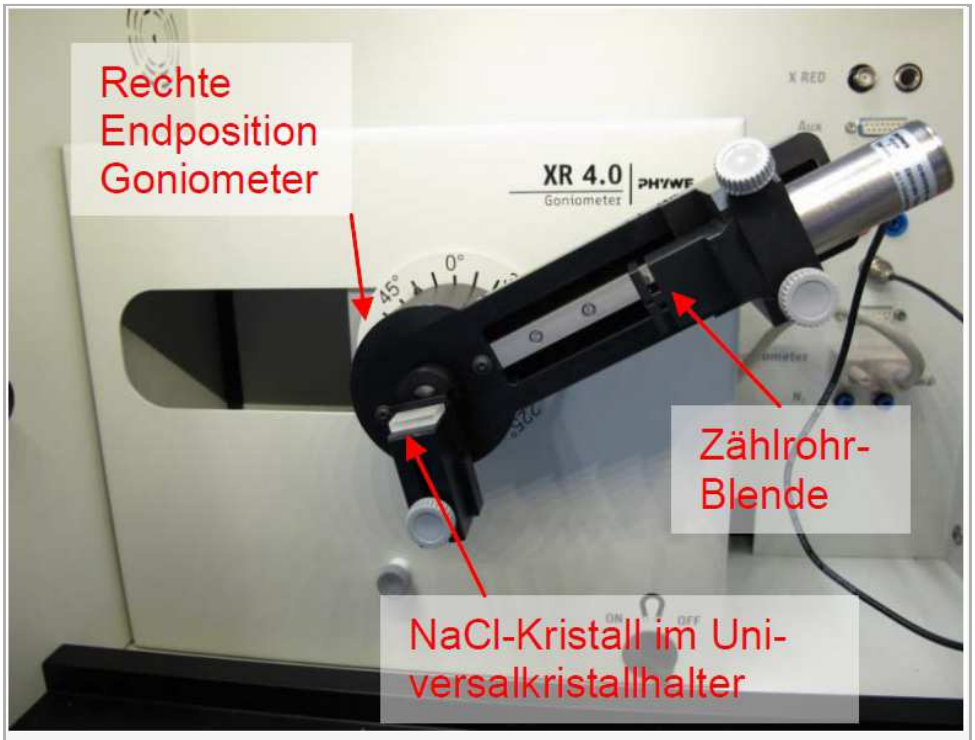

Abb. 3: NaCl-Einkristall im Halter

Durchführung

- Der PC und das Röntgengerät werden mit Hilfe des Datenkabels über die USB Buchse verbunden.
- 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 Experimentierraum klicken, können Sie die Parameter für das Experiment verändern. Wählen Sie die Einstellungen wie in Abb 6 angegeben.
- Wenn Sie auf die Röntgenröhre klicken, können Sie Spannung und Strom der Röntgenröhre ändern. Wählen Sie Anodenspannung $U_A = 35\,kV$; Anodenstrom $I_A = 1\,mA$.
- Montieren Sie einen der Kristalle im Universalkristallhalter und stecken Sie den Halter in das Goniometer (Abb 3).
- Starten Sie das Experiment, indem Sie auf den roten Kreis drücken:

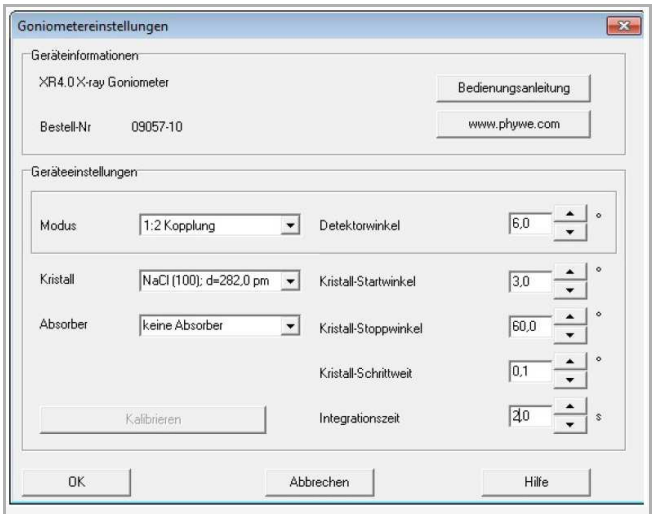

Abb 6: Einstellungen für das Goniometer. NaCl (100) -Kristall

Abb. 4: Anschluss des Computers

Abb. 5: Teil der Bedienoberfläche in der Software

Übersicht Einstellungen am Goniometer und Röntgengerät:

- $2{:}1$-Kopplungsmodus
- Integrationszeit $2\,s$ (Gate-Timer); Winkelschrittweite $0{,}1^\circ$
- Winkelbereich: $3^\circ - 60^\circ$
- Anodenspannung $U_A = 35\,kV$; Anodenstrom $I_A = 1\,mA$

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

Theorie und Auswertung

Theorie

Treffen Röntgenstrahlen unter dem Glanzwinkel ϑ auf eine parallele Netzebenenschar mit den Abständen d, dann wird die Strahlung konstruktiv reflektiert, wenn die sog. Bragg-Bedingung (2) erfüllt ist (siehe Abb. 7).

$2d\sin\vartheta = n\lambda$ (n = 1, 2, 3,...) (1)

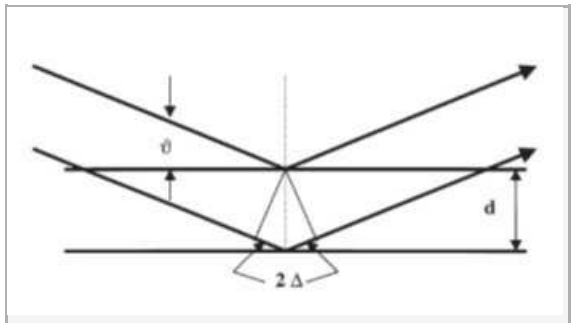

Abb. 7: Bragg-Reflektion an Netzebenen

Im Zusammenhang mit Kristallstrukturanalysen wird n häufig in den Netzebenenabstand integriert.

$2d\sin\vartheta = \lambda$ (1b)

Die Reflexe nter Ordnung ordnet man direkt der Beugung an den verschiedenen Ebenen zu.
Die Millerinidizes sind eine Methode, um die verschiedenen Ebenen in einem Kristall zu benennen
Sie bezeichnen quasi die Schnittpunkte einer imagi-nären Schnittfläche durch die dreidimensionale Elementarzelle des Kristalls.
Die symmetrische Grundeinheit eines Kristalls ist die Elementarzelle. Bei einem kubischen Kristallgitter wie im Falle von NaCl, sind alle Seiten dieser Zelle gleich lang. Die Kantenlänge einer solchen Zelle wird als die Gitterkonstante a bezeichnet.
NaCl kristallisiert, wie in Abb. 8a-c dargestellt, kubisch flächenzentriert (fcc = face centered cubic). In der primitiven Zelle hat ein Na^+-Ion die Koordinaten $(0,0,0)$ und ein **Cl**$^-$-Ion die Koordinaten $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$. Bei einem kubischen Kristall mit der Gitterkonstante a haben die durch die Miller-Indizes (h,k,l) charakteri-sierten Netzebenen den Abstand d:

$d = \frac{\alpha}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ (2)

Durch einsetzen von (2) in (1b) erhalten wir folgenden Zusammenhang

$sin\vartheta_{hkl} = \sqrt{h^2+k^2+l^2}\cdot\frac{\lambda}{2a}$ (2b)

Robert-Bosch-Breite 10
37079 Göttingen
Tel: 0551 604 - 0
Fax: 0551 604 - 107
info@phywe.de
www.phywe.de

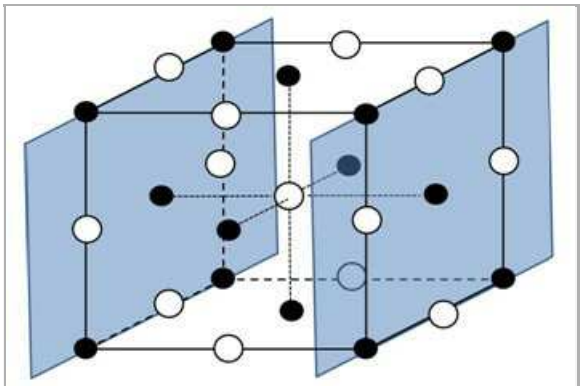

Abb. 8a: NaCl-Kristall mit eingezeichneter 100-Netzebene

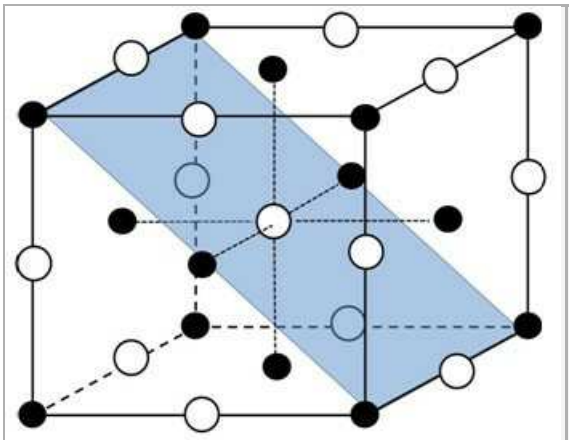

Abb. 8b: NaCl-Kristall mit eingezeichneter 110-Netzebene

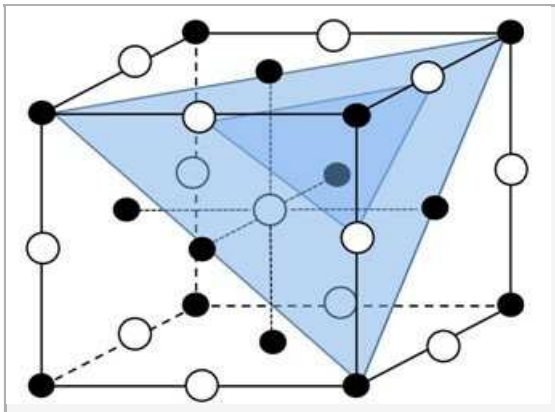

Abb. 8c: NaCl-Kristall mit eingezeichneten (111) und (222)-Ebenen. Na^+ -Ionen = •; Cl^- -Ionen = O.

Die relative Intensität der reflektierten Strahlung ist durch das Streuvermögen und dem Ort der einzelnen Atome in der Einheitszelle gegeben und wird durch den sog. Strukturfaktor $F(h,k,l)$ bestimmt.

$$F(h,k,l) = \sum_n f_n \cdot exp[-2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)] \quad (3)$$

In (3) sind fn der Atomformfaktor (atomarer Streufaktor) und u_n, v_n, w_n die Kordinaten des n-ten Atoms in der Einheitszelle. Die gesamte rückgestreute Strahlintensität I ist:

$$I = F * F = |F(h,k,l)|^2 \quad (4)$$

Mit den Orten 000, $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$ der Basisatome in der Einheitszelle eines fcc-Kristalls folgt aus (3), dass $F = 0$ ist, wenn das h,k,l-Tripel aus geraden und ungeraden Zahlen besteht und $F = 4f$ ist, wenn alle Indizes nur gerade oder nur ungerade Zahlen sind. Überdies fallen in kubisch-flächenzentrierten Kristallstrukturen im Fall der 100 und 110-Ebenen die Reflexe der Ebenen mit ungeraden Werten für $h,k,$ und l durch systematische Auslöschung weg. Es sei an dieser Stelle auf entsprechende Lehrbücher verwiesen.

Aufgabe 1

*Bestimmen Sie die Intensität der von den **NaCl**-Einkristallen mit den Orientierungen $[100]$, $[110]$ und $[111]$ reflektierten Röntgenstrahlen als Funktion des Bragg-Winkel.*

In Abb. 9a-9c sind die Röntgenspektren der verschiedenen **NaCl**-Einkristalle dargestellt.

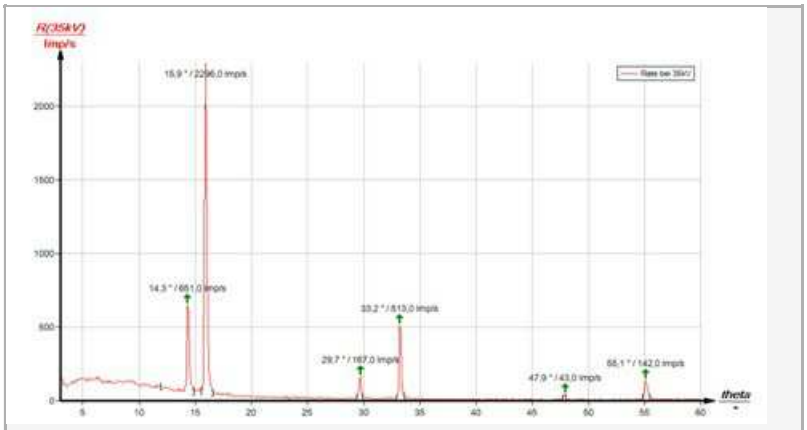

Abb. 9a: Die Intensität des Röntgenspektrums von Kupfer als Funktion des Glanzwinkels ϑ . NaCl-Einkristalle verschiedener Orientierung als Bragg-Analysato: [100]-Kristallorientierung

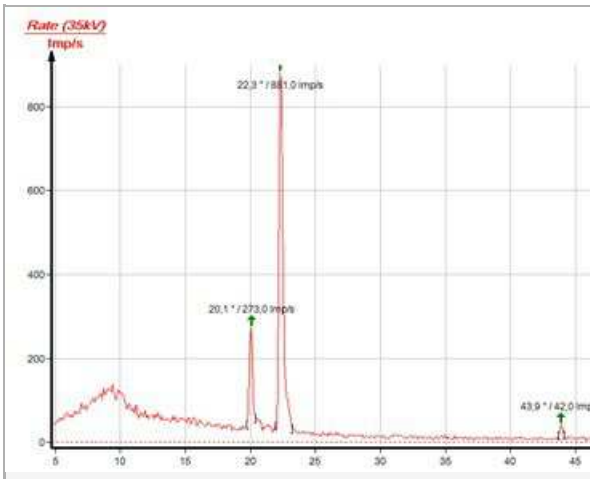

Abb. 9b: [110]-Kristallorientierung

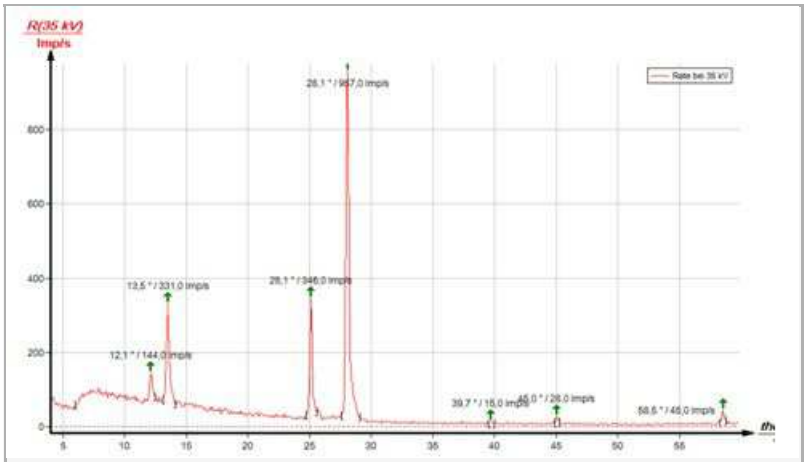

Abb. 9c:[111]-Kristallorientierung

Das Spektrum des $[111]$-Kristalls (Abb. 9c) zeigt gegenüber den übrigen Spektren eine Auffälligkeit. Während bei diesen die Intensität der charakteristischen Linien in Reflexionen erster Ordnung ($n = 1$) immer am größten ist, ist dieses in Abb. 9c bei $n = 2$ der Fall.

Im $[111]$-orientierten Kristall sind die parallelen Netzebenen entweder nur mit $\mathbf{Na}^+$-oder nur mit $\mathbf{Cl}^-$-Ionen besetzt. Da beide Ionen unterschiedliche Streufaktoren haben sind auch die Intensitäten Unterschiedlich. Sind f_{Na} und f_{Cl} die zugehörigen Streufaktoren, so folgt für Netzebenen mit ausschließlich ungeraden (h,k,l)-Indizes aus (3):

$$F = 4(f_N a + f_C l) \text{ and } I \propto F^2 = 16(f_N a + f_C l)^2$$

Für die von Netzebenen mit ausschließlich geraden Indizes reflektierte Intensität gilt entsprechend:

$$F = 4(f_N a + f_C l) \text{ and } I \propto F^2 = 16(f_N a + f_C l)^2$$

Aufgabe 2

Zuordnung der Miller-Indizes

In Tabelle 1 sind die aus den Abbildungen 6a-6c ermittelten Glanzwinkel ϑ ihren Miller-Indizes zugeordnet. Aus (3) wissen wir, dass für 100 und 110-Netzebenen nur gerade oder nur ungerade Werte für das h,k,l-Tripel möglich sind und bei 100 und 110 die Reflexe für ungerade Werte von h,k und l fehlen. Aus diesen Überlegungen ergeben sich auch die Zuordnungen in Tabelle 1.

Tabelle 1

(100) crystal				
	15,9	14,3	200	4
	33,2	29,7	400	16
	55,1	47,9	600	36
(110) crystal				
	22,3	20,1	220	8
	50,2	43,9	440	32
(111) crystal				
	13,5	12,1	111	3
	28,1	25,1	222	12
	45,0	39,7	333	27
	-	58,5	444	48

Aufgabe 3

Robert-Bosch-Breite 10
37079 Göttingen

Tel: 0551 604 - 0
Fax: 0551 604 - 107

info@phywe.de
www.phywe.de

Aufgabe 4

Bestimmen Sie die Masse einer Zelle und die Anzahl an Atomen in der Zelle.

Berechnet man das Volumen der Elementarzelle von Natriumchlorid

$a^3 = 1,79 \times 10^{-28} m^3$

ergibt sich aus der Dichte von Natriumchlorid von $\rho = 2,163\, g/cm^3$ das Gewicht einer Elementarzelle als

$m = \rho . V = 2.163 g/cm^3, 1,79 \times 10^{-28} m^3$
3,87 \cdot 10^{-25}kg =233u

atomare Masseneinheit 1 u = 1,661 \cdot 10^{-27} kg.

Da die Anzahl der **Na**-Atome in **NaCl** gleich der Anzahl der **Cl**-Atome ist, ergibt sich mit den molaren Massen $M_{(Na)} = 22,990\, g/mol$ und $M_{(Cl)} = 35,453\, g/mol$ eine Anzahl von jeweils $3,99 = 4$ Atomen im Bravais-Gitter, was nach folgenden Überlegungen auch für ein fcc-Gitter zu erwarten wäre (siehe auch Abb. 10):

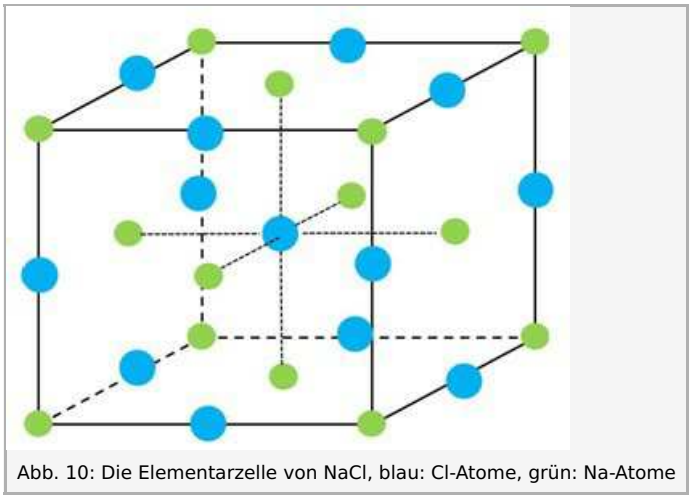

Abb. 10: Die Elementarzelle von NaCl, blau: Cl-Atome, grün: Na-Atome

In jeder Elementarzelle sind 4 (grüne) Kationen enthalten:	
Jedes Kation an den 8 Ecken der Elementarzelle zählt nur zu $\frac{1}{8}$ zu der Elementarzelle weil nur $\frac{1}{8}$ des Volumens in der Elementarzelle liegt	8 „Eck-Kationen“ . $\frac{1}{8} = 1$ Kation
Die Kationen auf den Flächen zählen nur zu $\frac{1}{2}$:	6 „Flächen-Kationen“. $\frac{1}{2} = 3$ = 3 Kationen
	Also insgesamt: 4 **Kationen**

In jeder Elementarzelle sind 4 (blaue) Anionen enthalten:	
Jedes Anion an den 12 Kanten zählt nur zu $\frac{1}{4}$ zu der Elementarzelle:	12 „Kanten“-Anionen . $\frac{1}{4} = 3$ Anionen
Das Anion in der Mitte gehört der Elementarzelle ganz:	1 „Mittel“-Anion . $\frac{1}{1} = 1$ Anion
	Also insgesamt: 4 **Anionen**