

Verwandte Themen

Charakteristische Röntgenstrahlung, Bravais-Gitter, Reziproke Gitter, Millersche-Indizes, Atomfaktor, Strukturfaktor, Bragg- Streuung.

Prinzip

Eine polykristalline Zirkoniumfolie wird mit Röntgenstrahlung durchstrahlt. Die resultierenden Debye-Scherrer-Reflexe werden fotografisch registriert und ausgewertet.

Material

1	XR 4.0 expert unit, Röntgengerät 35 kV	09057-99	1	Reiter für optische Profilbank	08286-01
1	X-ray Einschub mit Molybdän-Röntgenröhre	09057-60	1	Messschieber, Edelstahl	03010-00
1	Blendentubus mit Zr-Folie	09058-03	1	Röntgenfilm	09058-23
1	X-ray Filmholder	09057-08	1	Röntgenfilmentwickler für 4,5 l	06696-20
1	X-ray Optische Bank	09057-18	1	Röntgenfilm-Fixiersalz für 4,5 l	06696-30
1	X-ray Leuchtschirm	09057-26	3	Laborschale PP, (18 x 24) cm, weiß	47481-00

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

Hinweis: Dieser Versuch kann auch mit einer Kupfer-Röntgenröhre (09057-50) durchgeführt werden.

Hinweis: Optional kann der Versuch auch mit Selbstentwickelnden Röntgenfilmen 09057-20 durchgeführt werden. Details, siehe Anhang.



Abb. 1: P2541501

Aufgaben

1. Registrieren Sie die Debye-Scherrer-Reflexe einer dünnen, polykristallinen Zirkoniumfolie fotografisch.
2. Ordnen Sie die einzelnen Ringreflexe den entsprechenden Netzebenen zu.
3. Berechnen Sie die Gitterkonstanten von Zirkonium.
4. Bestimmen Sie die Atomanzahl in der Einheitszelle.

Durchführung

Vor Versuchsbeginn ist zuerst das Goniometer aus dem Experimentierraum zu entfernen.

Dann wird der Blendentubus mit Zr-Folie ($d = 0,05$ mm) in den Ausgangstubus des Röhreneinschubes gesetzt.

Der Film wird in der Dunkelheit in den Filmhalter mit den Magnetstreifen gelegt und die beiden Seiten des Filmhalters sorgfältig aufeinander gelegt. Den gefüllten Filmhalter stellt man mit Hilfe des Halters vom Leuchtschirm auf die interne optische Bank und positioniert ihn in einem Abstand von $x \approx 35$ mm vom Kristall. Die genaue Bestimmung dieses Abstandes ist für die spätere Auswertung wichtig. Die Filmebene soll zur Kristalloberfläche parallel verlaufen.

Die Röntgenröhre wird mit maximaler Leistung betrieben (Anodenspannung $U_A = 35$ kV, Anodenstrom $I_A = 1$ mA). Die Belichtungszeit 2,5 h wird folgendermaßen eingestellt und aktiviert:

- Die Röhrenbetriebsdaten unter „X-ray Parameters“ einstellen und jeweils mit „Enter“ bestätigen.
- Unter „Menu“ → „Timer“ anwählen (Abb. 3) → „Duration“ die gewünschte Zeit mit den Pfeiltasten einstellen. Mit „enter“ bestätigen.
- Anschließende erscheint automatisch das Fenster „Mode“. Hier „on“ anwählen mit „enter“ bestätigen (Abb. 4).
- Zum Start der Belichtung die Schiebetür schließen und verriegeln und die Taste unter „Start“ (Abb. 5) drücken.

Jetzt erfolgt die Durchstrahlung, die nach der eingestellten Belichtungszeit automatisch beendet wird. Auf dem Display kann der die verbleibende Zeit anhand einer rückwärts laufenden Uhr und eines Anzeigebalkens verfolgt werden.



Abb. 2: Positionierung des Films im Filmhalter.



Abb. 3



Abb. 4



Abb. 5

Längere Belichtungszeiten bieten zwar den Vorteil, dass die äußeren Ringreflexe deutlicher abgebildet werden, dafür überstrahlt aber der zentrale Primärstrahl die inneren Ringreflexe.

Röntgenfilme werden unter Beachtung der Packungsaufschrift in einer Dunkelkammer entwickelt, anschließend in einem Wasserbad gespült und dann für ca. 10 Minuten fixiert. Abschließend werden sie wieder 10 Minuten gewässert und an der Luft getrocknet.

Theorie

Die Streuung von Röntgenstrahlen an Atomen erfolgt durch deren Elektronen. Somit ist das durch den sog. Atomformfaktor f (atomarer Streufaktor) bestimmte Streuvermögen eines Atoms der Anzahl seiner Elektronen und damit auch der Ordnungszahl Z proportional:

$$f \propto Z \quad (1)$$

Sind die Atome in einem Festkörper periodisch angeordnet, können Röntgenstrahlen an den Netzebenen reflektiert werden. Sie interferieren dann konstruktiv miteinander, wenn die Bragg-Bedingung (2) erfüllt wird:

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

(d = Netzebenenabstand, ϑ = Glanzwinkel, λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung, $n = 1, 2, 3, \dots$).

Die Intensität I der Streustrahlung ist dem Quadrat des sog. Strukturfaktors F proportional. Dieser ergibt sich aus der Summe der an den einzelnen n -Atomen einer Einheitszelle gestreuten Partialwellen und ihren Phasenlagen.

Haben die n -Atome in einer Einheitszelle die Koordinaten u_n, v_n, w_n , dann gilt für $F(h,k,l)$ mit den Millerschen Indizes h,k,l der reflektierenden Netzebene:

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

In der hexagonalen Einheitszelle befinden sich Atome bei den Koordinaten (000) und ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$). Mit diesen Koordinaten erhält man aus (3) folgende Bedingungen für $|F|^2$.

$h+2k$	l	$ F ^2$
$3n$	ungerade	0
$3n$	gerade	$4f^2$
$3n \pm 1$	ungerade	$3f^2$
$3n \pm 1$	gerade	f^2

($n = 0, 1, 2, \dots$)

Eine polykristalline Probe besteht aus vielen Kristalliten mit unterschiedlicher räumlicher Orientierung. Treffen monoenergetische Röntgenstrahlen auf diese Probe, dann gibt es immer Kristallite mit einer Lage zum Primärstrahl, die die Bragg-Bedingung erfüllen. Deshalb liegen alle zu einem bestimmten Netzebenenabstand gehörenden Reflexe auf dem Mantel eines Kegels, dessen Öffnungswinkel 4ϑ ist (s. Abb. 6). Ein senkrecht zur Kegelachse platziertes Film registriert somit Ringreflexe (Debye-Scherrer-Ringe).

Beträgt der Durchmesser des Ringreflexes D und

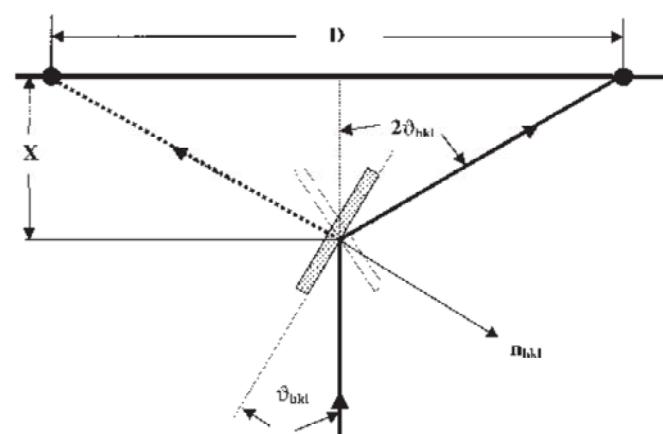


Abb. 6: Streugeometrie bei Debye-Scherrer-Aufnahmen

ist x der Abstand des Filmes von der Probe, so erhält man für den zugehörigen Glanzwinkel ϑ (s. Abb. 6):

$$\vartheta = \frac{1}{2} \arctan \frac{D}{2x} \quad (4)$$

Die Netzebenenabstände d_{hkl} in einem hexagonalen Gitter mit den Gitterkonstanten a und c ergeben sich aus der quadratischen Form:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

Mit (4) und (5) und $n = 1$ folgt aus (2):

$$\sin^2 \vartheta = \sin^2 \left(\frac{1}{2} \arctan \frac{D}{2x} \right) = \frac{\lambda^2}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2 \quad (6)$$

Auswertung

Aufgabe 1 Registrieren Sie die Debye-Scherrer-Reflexe einer dünnen, polykristallinen Zirkoniumfolie fotografisch.

Abb. 7 zeigt die Debye-Scherrer-Ringe der Zr-Folie. Die Intensitätsschwankungen der inneren Ringreflexe belegen, dass die Orientierungen der Kristallite in der Folie nicht vollständig anisotrop sind. Das Walzen bei der Folienherstellung führt zu sog. Texturen, indem einige Kristallite eine bestimmte Vorzugsrichtung erhalten.

Aufgabe 2: Ordnen Sie die einzelnen Ringreflexe den entsprechenden Netzebenen zu.

Zur Auswertung von Debye-Scherrer-Mustern hexagonaler Kristalle bietet sich folgendes Verfahren an:

Mit den Konstanten $A = \lambda^2/3a^2$ und $B = \lambda^2/4c^2$ folgt aus (6):

$$\sin^2 \vartheta = A(h^2 + hk + k^2) + Bl^2 \quad (7)$$

Die Gitterkonstante a kann durch Zuordnung von Netzebenen mit $l = 0$ ermittelt werden.

Zu diesem Zweck dividiert man, wie in Tabelle 1 dargestellt, die $\sin^2 \vartheta$ -Werte durch 1, 3, 4, 7... und sucht nach den Quotienten, die untereinander oder mit einem $\sin^2 \vartheta$ -Wert gleich sind, denn 1, 3, 4, 7, ... sind die erlaubten $(h^2 + hk + k^2)$ -Werte. Für die in der Tabelle 1 fettgedruckten Werte ist diese Übereinstim-

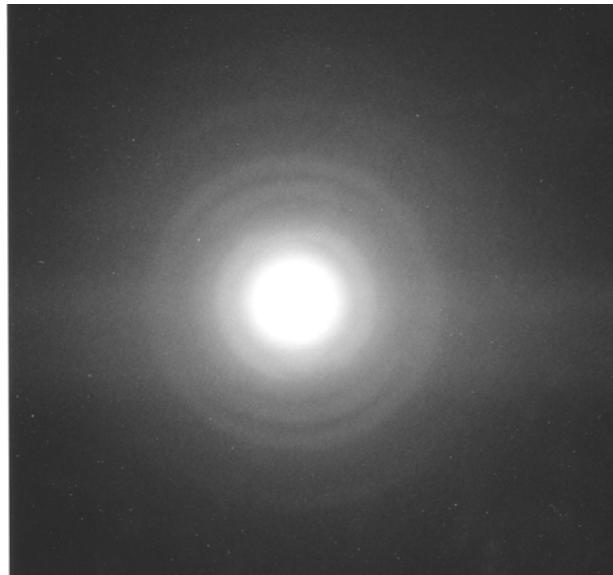


Abb. 7: Debye-Scherrer-Ringe einer Zirkoniumfolie.
Probendicke: 0,05 mm, Belichtungszeit: 2,5 h,
Mo-Röntgenröhre mit $U_A = 35$ kV und $I_A = 1$ mA

mung erfüllt. Es ist sinnvoll, hierzu nur die ersten Reflexe zu überprüfen, da diese immer zu niedrig indizierten Netzebenen gehören. Ordnet man $\sin^2\vartheta = 0,0160$ des ersten Reflexes der (100)-Ebene zu, dann muss der Reflex Nr. 5 der (110)-Ebene entsprechen, denn $\sin^2\vartheta = 0,04800$ ist das Dreifache des $\sin^2\vartheta$ -Wertes von Reflex Nr. 1. Somit ist $A = 0,016$ (s. (7) mit $l = 0$).

Mit $\lambda(\text{Mo}-K_\alpha) = 71,1 \text{ pm}$ erhält man für die Gitterkonstante: $a = 323,5 \text{ pm}$.

Tabelle 1: Auswertung der Debye-Scherrer-Ringe von Zirkonium:

Abstand Probe-Film: $x = 35 \text{ mm}$; Wellenlänge $\lambda(K_\alpha) = 71,1 \text{ pm}$, (Mittelwert der $\text{Mo}-K_{\alpha 1}$ -und $K_{\alpha 2}$ -Linien)

Reflex-Nr.	Intensität	D/mm	$g/\text{\AA}$	$\sin^2\vartheta$	$\sin^2\vartheta/3$	$h k l$
1	stark	18,9	7,26	0,0160	0,00533	1 0 0
2	stark	20,9	8,0	0,0193	0,00643	
3	sehr stark	21,8	8,3	0,0209	0,0070	
4	schwach	28,9	10,8	0,0351	0,0117	
5	stark	34,5	12,65	0,0480	0,0160	1 1 0
6	sehr schwach	38,8	14,0	0,0585	0,0195	
7	mittel	42,2	15,0	0,0671	0,0224	

Aufgabe 3: Berechnen Sie die Gitterkonstanten von Zirkonium.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten c tabelliert man $\sin^2\vartheta$, $\sin^2\vartheta \cdot A$, $\sin^2\vartheta \cdot 3A$ usw. und sucht nach Bl^2 -Werten, die in einem Verhältnis von 1, 4, 9, ... zu einander stehen.

Dieses ist in der Tabelle 2 durch die fettgedruckten Werte annähernd gegeben, denn $0,0191 / 0,0049 = 3,89$ ist angenähert 4 und $0,0425 / 0,0049 = 8,7$ ist nahezu 9. Daraus folgt: $0,0049 = B(1)^2$, $0,0191 = B(2)^2$ und $0,0425 = B(3)^2$, woraus sich der Mittelwert $B = 0,0048$ ergibt und damit folgender Zusammenhang zwischen den Reflexen und den Millerindizes besteht:

Tabelle 2:

Reflex-Nr.	$\sin^2\vartheta$	$\sin^2\vartheta \cdot A$	$\sin^2\vartheta \cdot 3A$	$h k l$
1	0,0160			1 0 0
2	0,0193*	0,0033		0 0 2
3	0,0209	0,0049		1 0 1
4	0,0351	0,0191*		1 0 2
5	0,0480	0,0320	0	1 1 0
6	0,0585	0,0425	0,0106	1 0 3
7	0,0671	0,0516	0,0190*	1 1 2

Reflex-Nr. 2. ist der (002)-Ebene zuzuordnen, Nr. 3 der (101)-Ebene und Nr. 6 der (103)-Ebene.

Für die in der Tabelle 2 mit einem Stern gekennzeichneten Werte müssen Netzebenen mit gleichem l die Ursache sein. Ein Versuch mit $l = 2$ liefert wieder $B = 0,0048$.

Mit diesem B -Wert erhält man für die zweite Gitterkonstante $c = 513,1 \text{ pm}$. Die verbleibenden Reflexe können nun wie folgt zugeordnet werden: Nr. 4 → (102) und Nr. 7 → (112). Das Verhältnis c/a für hexagonale dichteste Kugelpackung beträgt $(8/3)^{1/2} = 1,633$. Ein Vergleich mit den entsprechenden experimentell bestimmten Werten liefert:

$$c/a = 513,1 \text{ pm} / 323,5 \text{ pm} = 1,59.$$

(Literaturwerte für Zirkonium: $a = 323,0 \text{ pm}$ und $c = 513,3 \text{ pm}$)

Aufgabe 4: Bestimmen Sie die Atomanzahl in der Einheitszelle.

Dividiert man die Masse M der Einheitszelle durch ihr Volumen V , so erhält man die Dichte ρ des Kristalls:

$$\rho = \frac{M}{V} = n \cdot m \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{a^2 c} \quad (8)$$

(n = Anzahl der Atome in der Einheitszelle)

Mit dem Volumen $V = (\sqrt{3}/2)a^2c$ einer hexagonalen Einheitszelle, der Dichte $\rho = 6,50 \text{ gcm}^{-3}$ des Zirkoniums und seinem Atomgewicht von $m_A = 91,22 \text{ g}$ folgt:

$$m = \frac{m}{N_A} = \frac{91,22}{6,022 \cdot 10^{23}} \text{ g} = 15,15 \cdot 10^{-23} \text{ g};$$

$$V = 46,5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

(N_A = Avogadro-Konstante)

Man erhält aus (8) für die Atomanzahl n in der Einheitszelle des Zirkoniums: $n = 1,99 \approx 2$.

Anhang

Durchführung mit Selbstentwickelnden Röntgenfilmen

Mit Hilfe selbstentwickelnder Röntgenfilme (09057-20) und der XR 4.0 expert unit ist es möglich, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse live in einer Vorlesung vorzuführen. Der Aufnahme selbst dauert im Falle eine Cu-Röhre nur 12,5 Minuten, mit Molybdän-Röhren sind auch nach 5 min schon gute Ergebnisse zu erzielen. Die Entwicklung ist in 2-3 min gemacht.

Daten

- Cu-Röhreneinschub 09057-50
- Röhrenspannung: 35 kV
- Strahlstrom: 1 mA
- Blende: 1 mm (09057-01)
- Belichtungszeit: 10-30 Minuten

Die Position des Schirms wird über die mm-Skala auf der optischen Bank bestimmt.

Der Röntgenfilm wird nicht mittig vor dem Kristall positioniert sondern versetzt, da ein Quadrant des Diagramms für die Auswertung ausreicht. Um die Aufnahme auszuwerten, sollte das Bild vergrößert werden. Am besten das Bild einscannen und dann digital vergrößern.

Die Entwicklung des Films erfolgt nach der Bedienungsanleitung, die den Filmen beiliegt. Tendenziell eher 2 min als 50 sec „entwickeln“. Es ist sehr wichtig, den entwickelten Film direkt nach der Entnahme aus der Folie unter fließendes Wasser zu halten. Nicht mit Handtüchern trocknen, sondern an der Luft.

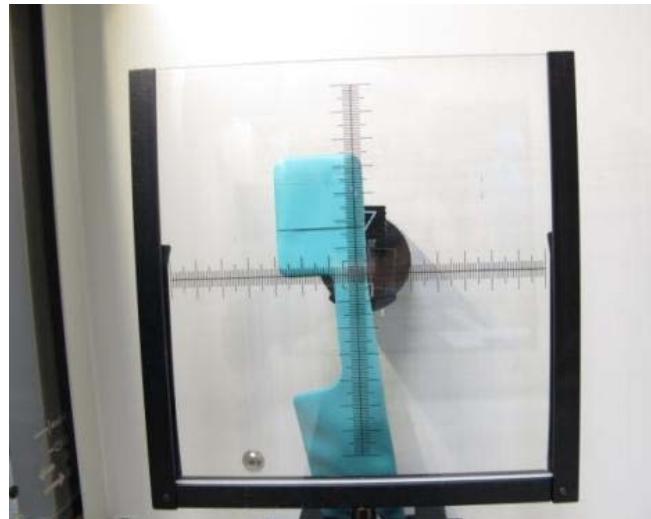
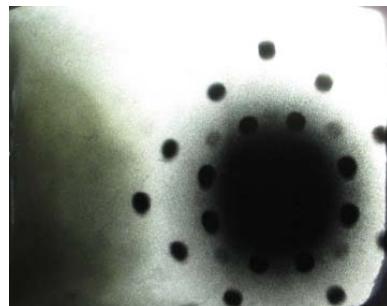


Abb. 10: Aufbau im Röntgengerät



Belichtungszeit: 30 min; Schirm bei 4,7 cm



Belichtungszeit: 12,5 Minuten. Schirm bei 5,5 cm