

Verwandte Begriffe

Charakteristische Röntgenstrahlung, Monochromatisierung von Röntgenstrahlung, Kristallstrukturen, Bravais-Gitter, Reziproke Gitter, Millersche-Indizes, Atomfaktor, Strukturfaktor, Bragg-Streuung Bragg-Brentano-Geometrie.

Prinzip

Eine kubisch kristallisierende Pulverprobe wird mit der Strahlung einer Röntgenröhre mit einer Kupferanode bestrahlt. Ein schwenkbares Geiger-Müller-Zählrohr detektiert die von den verschiedenen Netzebenen der Kristallite reflektierte Strahlung. Das Bragg-Diagramm wird automatisch registriert. Ein grafisches Auswerteverfahren liefert die Zuordnungen der Reflexe zu den einzelnen Netzebenen und damit auch den zugehörigen Bravaisgittertyp und die Gitterkonstante der Substanz.

Material

1 XR 4.0 expert unit, Röntgengerät	09057-99	1 Mikrospatellöffel, Stahl, l = 150 mm	33393-00
1 XR 4.0 Goniometer	09057-10	1 Vaseline, weiß, 100 g	30238-10
1 XR 4.0 Einschub mit Cu-Röntgenröhre	09057-50	1 Natriumchlorid, reinst, 250 g	30155-25
1 Zählrohr Typ B	09005-00	1 Mörser mit Pistill, Porzellan, 150 ml	32603-00
1 LiF-Kristall in Halter	09056-05	1 XR measure 4.0 software	14416-61
1 Universal Kristallhalter für Röntgengerät	09058-02	1 Datenkabel USB Steckertyp A/B	14608-00
1 Probenhalter für Pulverproben	09058-09		
1 Blendentubus mit Ni-Folie	09056-03	<i>Zusätzlich erforderlich</i>	
1 Blendentubus d = 2 mm	09057-02	PC, Windows® XP oder höher	



Abb. 1: XR 4.0 expert unit 09057-99

Aufgaben

1. Registrieren Sie die Intensität der an einer kubischen Pulverprobe rückgestreuten Cu-Röntgenstrahlung ist als Funktion des Rückstreuwinkels.
2. Ordnen Sie die Bragg-Reflexe den jeweiligen Netzebenen zu. Ermitteln Sie die Gitterkonstante der Probe und deren Bravais-Gittertyp.
3. Berechnen Sie die Anzahl der Atome in der Einheitszelle.

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 linken 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 wird zur Kollimierung des Röntgenstrahls in den Strahlausgang des Röhreneinschubs eingesetzt.

Hinweis

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



Abb. 2 Anschlüsse im Experimentierraum

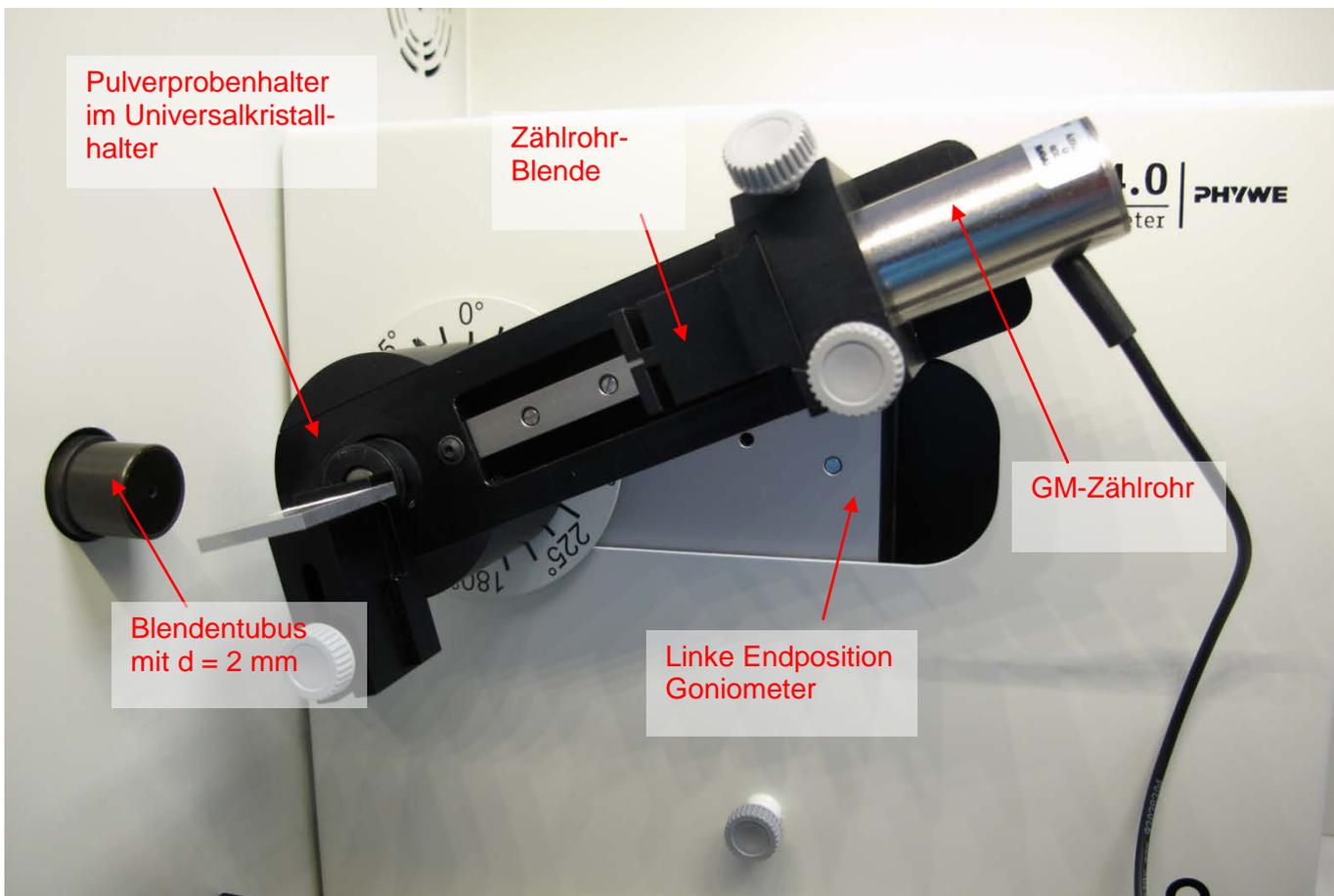


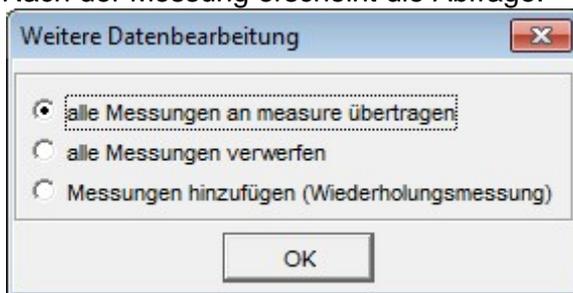
Abb. 3: Versuchsaufbau am Goniometer

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 Experimentierraum klicken (siehe rote Kennzeichnung in Abb. 5), können Sie die Parameter für das Experiment verändern. Wählen Sie die Einstellungen wie in der Infobox angegeben.
- 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 der Übersicht angegeben.
- Starten Sie das Experiment, indem Sie auf den roten Kreis klicken:



- Nach der Messung erscheint die Abfrage:



Markieren Sie den ersten Punkt und bestätigen Sie mit OK. Die Messwerte werden nun direkt an die Software measure übertragen. Am Ende dieser Versuchsanleitung ist eine kurze Einführung in die Auswertung der erhaltenen Spektren angefügt.

Hinweis

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



Abb. 4: Anschluss des Computers



Abb. 5: Teil der Bedienoberfläche in der Software

Übersicht Einstellungen am Goniometer und Röntgengerät:

- 2:1-Kopplungsmodus
- Winkelschrittweite $0,1^\circ$
- Winkelbereich: 10° - 45°
- Anodenspannung $U_A = 35 \text{ kV}$; Anodenstrom $I_A = 1 \text{ mA}$
- Schrittgeschwindigkeit: Wenn nur die intensitätsstarken Reflexlinien registriert werden sollen, kann relativ schnell mit $1^\circ/10 \text{ s}$ gescannt werden. Zur Identifizierung der schwächeren Linien ist zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses eine Scangeschwindigkeit von mindestens $1^\circ/40 \text{ s}$ erforderlich.

Probenherstellung:

Die Probe sollte so fein pulverisiert sein, dass beim Zerreiben zwischen den Fingerspitzen keine Körnung mehr festzustellen ist. Man erhält eine relativ hohe Probenkonzentration, wenn das Pulver mit etwas Vaseline vermennt wird. Dazu wird etwas Probenpulver auf ein Blatt Papier gegeben und mit Vaseline mit Hilfe eines Spatels zu einem festen Brei geknetet. Um eine möglichst hohe Probenkonzentration zu erhalten, sollte wenig Vaseline (etwa eine Spatelspitze) verwendet werden. Der relativ feste Probenbrei wird dann in den Halter für Pulverproben eingedrückt und bündig glattgestrichen. Zur Fixierung des Halters ist der Universalhalter zu verwenden.

Kalibrieren des Goniometers mit Hilfe des LiF-Einkristalls:

Genau Winkelpositionen der Debye-Scherrer-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.

Theorie und Auswertung

Treffen Röntgenstrahlen der Wellenlänge λ unter dem Glanzwinkel ϑ auf eine Netzebenenschar eines Kristalls mit den Abständen d , so werden die reflektierten Strahlen nur dann konstruktiv interferieren, wenn die Bragg-Bedingung

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

erfüllt ist.

Die Bragg-Bedingung impliziert, dass alle an den Atomen gestreuten Wellen in Phase sind und sich somit verstärken. In Richtungen, die nicht der Bragg-Bedingung gehorchen, werden die Teilwellen gegenphasig gestreut und löschen sich somit aus. Eine realistischere Betrachtungsweise muss somit die Phasenbeziehungen aller von den Atomen in eine Richtung gestreuten Partialwellen berücksichtigen.

Sind in einer Elementarzelle N -Atome, so wird die durch die Zelle gestreute Gesamtamplitude der Röntgenstrahlen durch den Strukturfaktor F beschrieben, der durch Summierung der Atomfaktoren (atomarer Streufaktoren) f der einzelnen N -Atome unter der Berücksichtigung ihrer Phasen berechnet wird. Für F gilt allgemein:

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n \cdot e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (2)$$

(h, k, l = Miller-Indizes der reflektierenden Netzebene, u_n, v_n, w_n sind die Koordinaten der Atome in Bruchteilen der jeweiligen Kantenlängen der Elementarzelle).

Da im allgemeinen F eine komplexe Zahl ist, wird die gesamte Streuintensität durch $|F_{hkl}|^2$ beschrieben. Eine kubisch primitive Einheitszelle enthält nur ein Atom mit den Koordinaten 000. Somit gilt nach Gl. (2) für den Strukturfaktor F für diesen Gittertyp:

$$F = f \cdot e^{2\pi i(hx + ky + lz)} = f; |F|^2 = f^2 \quad (3)$$

Das bedeutet, dass F^2 von h , k und l unabhängig ist und somit alle Bragg-Reflexe auftreten können.

Die Einheitszelle eines kubisch flächenzentrierten Gitters (fcc = face centered cubic) hat 4 Atome bei 000 , $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ und $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Die Einheitszelle eines kubisch innenzentrierten Gitters (bcc = body centered cubic) hat dagegen nur zwei Atome bei 000 und $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$.

Besteht das Gitter nur aus einer Atomsorte, so gelten folgende Bedingungen für den Strukturfaktor:

fcc Gitter

$$\begin{aligned} |F|^2 &= 16 f^2 && \text{wenn } h \ k \ l \text{ nur gerade oder nur ungerade sind} \\ |F|^2 &= 0 && \text{wenn } h \ k \ l \text{ gemischt sind} \end{aligned}$$

(4)

bcc Gitter

$$\begin{aligned} |F|^2 &= 4 f^2 && \text{wenn } (h + k + l) \text{ gerade ist} \\ |F|^2 &= 0 && \text{wenn } (h + k + l) \text{ ungerade ist} \end{aligned}$$

Etwas anders ist die Situation, wenn ein Gitter aus verschiedenen Atomen aufgebaut ist.

Besteht z.B. ein fcc-Gitter aus den Atomen A und B , wobei die A -Atome bei 000 , $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ und $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ liegen und die B -Atome bei $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $0 0 \frac{1}{2}$, $0 \frac{1}{2} 0$ und $\frac{1}{2} 0 0$, so folgt daraus für den Strukturfaktor F die zusätzliche Bedingung:

fcc-Gitter aus den Atomen A und B :

$$\begin{aligned} |F|^2 &= 16 (f_A + f_B)^2 && \text{wenn } (h + k + l) \text{ gerade ist und} \\ |F|^2 &= 16 (f_A - f_B)^2 && \text{wenn } (h + k + l) \text{ ungerade ist} \end{aligned} \quad (5)$$

Ist bei fcc-Gittern der Atomfaktor f für beide Atomarten nahezu gleich ($f_A \approx f_B$), so wird z. B. ein 111-Reflex, wenn überhaupt, dann aber nur schwach auftreten.

Für das kubische Kristallsystem erhält man die Abstände d der einzelnen Netzebenen mit den Indizes ($h \ k \ l$) aus der quadratischen Form:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (a = \text{Gitterkonstante}) \quad (6)$$

Mit (1) und $n = 1$ ergibt sich daraus die quadratische Braggsche-Gleichung:

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (7)$$

Zur Indizierung der einzelnen Reflexe kubischer Kristalle kann man eine sog. Schiebestreifen-Methode anwenden. Dazu logarithmiert man (7):

$$\lg a = \lg\left(\frac{1}{2} \lambda\right) + \lg\left(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\right) - \lg(\sin \vartheta) \quad (8)$$

Man trägt nun auf einem Streifen Papier die experimentell ermittelten $\lg(\sin \vartheta)$ -Werte auf. Zusätzlich wird auf einem anderen Blatt Papier der 2. Term der rechten Seite von (8) aufgetragen, wobei alle möglichen Indextripel zu berücksichtigen sind:

$$\lg\left(\frac{1}{2} \lambda\right) + \lg\left(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\right) \quad (9)$$

Verschiebt man beide Skalen gegeneinander, so wird sich eine Stellung finden lassen, bei der sich die

Strichmarken beider Streifen weitestgehend decken.

Aus dem Abstand der Nullpunkte beider Streifen ergibt sich der Wert $\lg(a)$: Durch Delogarithmieren erhält man daraus schließlich die Gitterkonstante a des kubischen Gitters.

Aufgabe 1: Registrieren Sie die Intensität der an einer kubischen Pulverprobe rückgestreuten Cu-Röntgenstrahlung als Funktion des Rückstreuwinkels.

Abb. 6 zeigt das Debye-Scherrer Spektrum von NaCl.

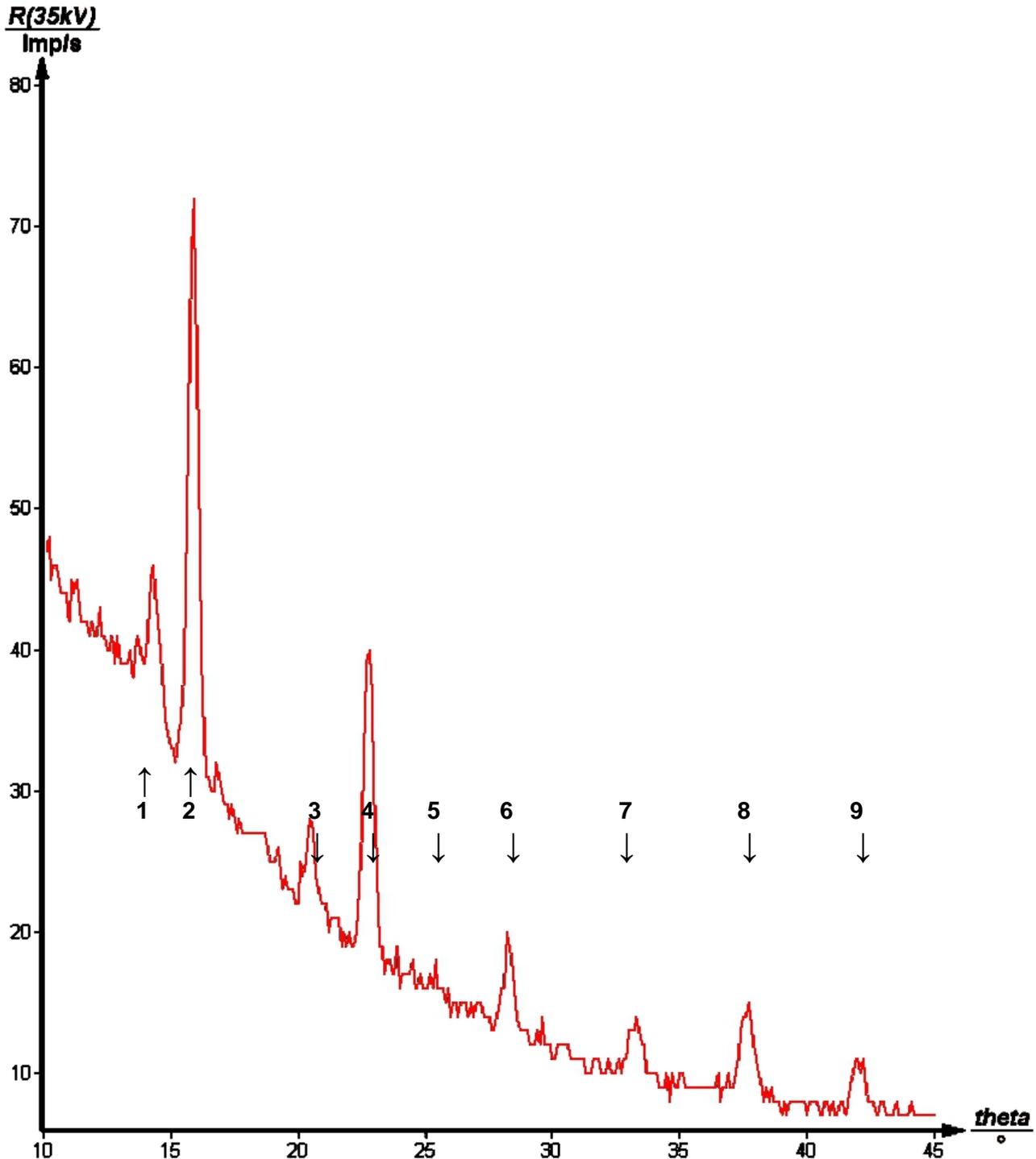


Abb. 6: Bragg Linien von Cu-K_α and Cu-K_β von NaCl

Da zur Monochromatisierung der Röntgenstrahlung kein Filter verwendet wurde, muss bei der Auswertung der einzelnen Linien bedacht werden, dass die intensitätsstarken Linien, die von der K_α -Strahlung herrühren, auch von Nebenlinien begleitet sind, die von der schwächeren K_β -Strahlung verursacht werden.

Unter Zuhilfenahme von (1) kann man diese Linienpaare identifizieren. Es gilt nämlich angenähert mit $\lambda(K_\alpha) = 154,18 \text{ pm}$ und $\lambda(K_\beta) = 139,22 \text{ pm}$:

$$\frac{\lambda(K_\alpha)}{\lambda(K_\beta)} = \frac{\sin \vartheta_\alpha}{\sin \vartheta_\beta} = \frac{154,18 \text{ pm}}{139,22 \text{ pm}} \approx 1,1$$

Diesem Wert entsprechen die Quotienten der $\sin \vartheta$ -Werte (Abb. 6) der Linienpaare 2-1, 4-3 und 6-5, so dass die Linien 1, 3 und 5 von der Cu- K_β -Strahlung herrühren.

Dass diese Folgerung korrekt ist, zeigt eine Kontrollmessung (s. Abb. 7), bei der zur Reduzierung der Intensität der K_β -Strahlung der Blendentubus mit Ni-Folie verwendet worden ist. Die in Abb. 6 zuvor den K_β -Linien zugeordneten Reflexe sind nun verschwunden. Da durch die Ni-Folie auch die Intensität der K_α -Strahlung etwas geschwächt wird, wird der Nachweis der intensitätsschwachen Reflexe bei größeren Glanzwinkeln erschwert.

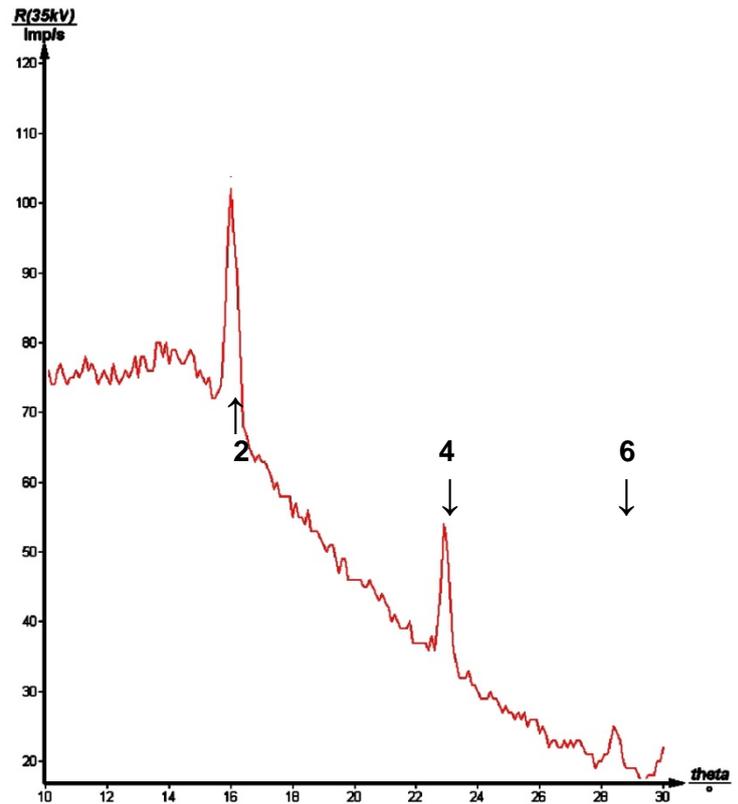


Abb. 7: Bragg-Diagramm von NaCl nur mit Cu- K_α -Strahlung (mit Nickelfilter zur Monochromatisierung)

Aufgabe 2: Ordnen Sie die Bragg-Reflexe den jeweiligen Netzebenen zu. Ermitteln Sie die Gitterkonstante der Probe und deren Bravais-Gittertyp.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird im Folgenden einschränkend angenommen, dass NaCl keine primitive Einheitszelle, sondern ein fcc- oder bcc-Gitter bildet. In Tabelle 1 sind für diesen Fall alle möglichen Indextripel eingetragen, d.h. es werden nur ungemischte h, k, l -Kombinationen oder solche, für die $(h + k + l) = 2n$ gilt, berücksichtigt. Für die nach (9) berechneten Werte wurde die Wellenlänge $\lambda(K_\alpha) = 154,18 \text{ pm}$ benutzt.

Zur Bestimmung der Reflexwinkel aus Abb. 6 ist es sinnvoll, den entsprechenden Winkelbereich zu zoomen und dann den Linienschwerpunkt auf 2 Dezimalstellen genau zu ermitteln.

Tabelle 1: Erlaubte h, k, l -Indextripel für fcc- und bcc-Gitter.

$h k l$	$h^2+k^2+l^2$	$\lg \sqrt{h^2+k^2+l^2} + \lg \frac{1}{2} \lambda$	$h k l$	$h^2+k^2+l^2$	$\lg \sqrt{h^2+k^2+l^2} + \lg \frac{1}{2} \lambda$
1 1 1	3	2,126	2 1 3	14	2,460
2 0 0	4	2,188	0 0 4	16	2,489
1 1 2	6	2,276	1 1 4/0 3 3	18	2,515
0 2 2	8	2,339	3 1 3	19	2,526
0 1 3	10	2,387	0 2 4	20	2,538
1 1 3	11	2,408	3 2 3	22	2,558
2 2 2	12	2,427	2 2 4	24	2,577

Tabelle 2 zeigt die aus Abb. 6 ermittelten Glanzwinkel der Reflexe der K_α -Strahlung, sowie die zugehörigen \sin - und $\lg(\sin)$ -Werte.

Tabelle 2: Glanzwinkel der NaCl-Reflexe aus Abb. 6.

Line	ϑ°	$\sin \vartheta$	$\lg(\sin \vartheta)$
2	15,89	0,2738	-0,5626
4	22,79	0,3874	-0,4119
6	28,30	0,4741	-0,3241
7	33,25	0,5483	-0,2610
8	37,70	0,6115	-0,2136
9	42,05	0,6698	-0,1741

Um eine zufriedenstellende Genauigkeit bei der grafischen Auswertung zu erhalten, ist es sinnvoll, für beide Skalen wie in Abb. 8 dargestellt, einen gleichen aber gedehnten Maßstab zu verwenden.

Die Deckung der beiden Skalen zeigt, dass keine gemischt indizierte Indextripel vorkommen, sondern nur geradzahlige h, k, l -Werte.

Wie Abb. 8 zeigt, koinzidieren beide Skalen bei den Werten 2,30 und $-0,45$, d.h. die Differenz beträgt 2,75.

Delogarithmiert man 2,75, so ergibt sich für die Gitterkonstante: $a = 562,3$ pm (Lit.-Wert $a = 563,0$ pm). Dass hier die Einheit pm sein muss, zeigt ein Rechenbeispiel mit Hilfe von (1) für einen Netzebenenabstand d eines beliebigen Reflexes aus Abb. 6.

Da nur geradzahlige h, k, l -Werte auftreten, würde demnach NaCl ein kubisch innenzentriertes Kristallgitter bilden, das 2 Atome pro Einheitszelle besitzt. Dieser Sachverhalt kann folgendermaßen überprüft werden:

Aufgabe 3: Berechnen Sie die Anzahl der Atome in der Einheitszelle.

Dividiert man die Gesamtmasse M einer Einheitszelle durch deren Volumen V , so ergibt sich die Dichte ρ . Es gilt:

$$\rho = \frac{M}{V} = n \cdot m \cdot \frac{1}{a^3} \quad \text{mit } m = \frac{m_A}{N} \rightarrow n = \frac{\rho \cdot N \cdot a^3}{m_A} \quad (11)$$

(n = Anzahl der Atome oder Moleküle in der Einheitszelle; m = Atom/Molekülmasse; m_A = Atom/Molekülgewicht; $N = 6,022 \cdot 10^{23}$ = Avogadrozahl).

Setzt man die für NaCl entsprechenden Werte ($\rho = 2,164$ gcm⁻³ und $m_A = 58,44$ g) in (9) ein, so folgt $n = 3,96 \approx 4$, d.h., die Elementarzelle von NaCl enthält demnach nicht 2 sondern 4 Atome. Somit bildet NaCl ein fcc-Gitter. Dieser Widerspruch zum o. g. Ergebnis kann gelöst werden, wenn man die bei (4) getroffenen Überlegungen zu Hilfe zieht. Berücksichtigt man, dass der Atomfaktor f u. a. linear mit der Anzahl der Elektronen eines Atoms korreliert ist und Na ($Z = 11$) und Cl ($Z = 17$) nahezu gleiches Streuvermögen haben, folgt aus (5), dass Reflexe mit ungeradzahligen h, k, l -Tripeln, wenn überhaupt, dann nur ganz schwach auftreten sollten. Somit lassen sich die NaCl-Ergebnisse $n = 4$ und $(h + k + l) = 2n$ nur mit einem fcc-Gittertyp in Einklang bringen.

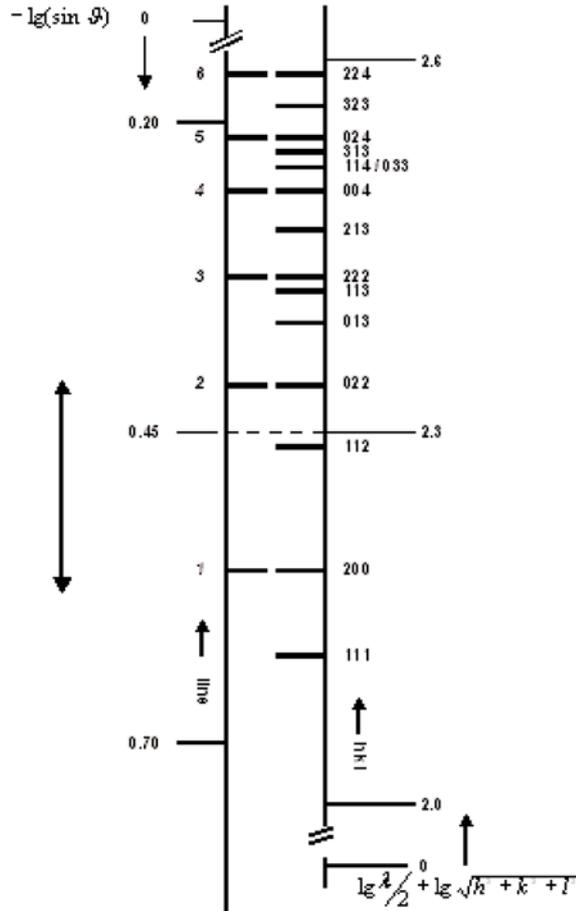


Abb. 8: Auswertung der NaCl-Reflexlinien nach der Schiebestreifenmethode