

Grundlagen der Röntgenpulverdiffraktometrie

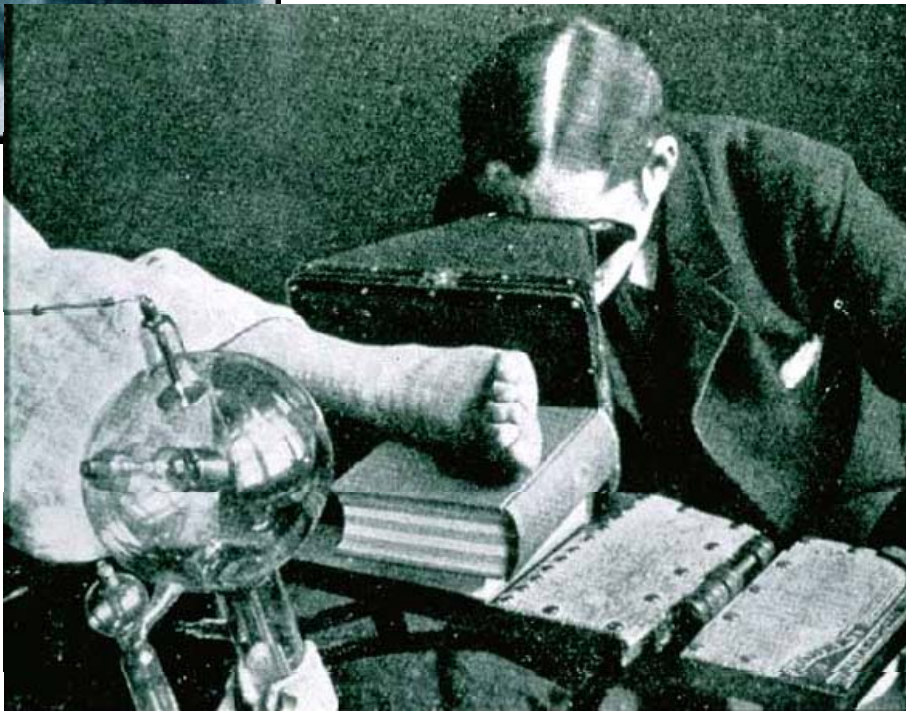
Seminar zur Vorlesung Anorganische Chemie I und II

Entdeckung + erste Anwendung der X-Strahlen



Wilhelm Roentgen, December of 1895.
The X-ray of Mrs. Roentgen's hand that began the world-wide "x-ray craze".

Dr. Rome Wagner and his assistant at demonstration of X-ray medical imaging



W.W. von Röntgenstrahlung mit Materie

Wechselwirkung

Analytische Methode

Beugung/Reflexion

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Absorption

Röntgenabsorptionsspektroskopie
(EXAFS, XANES)

Emission

Röntgenemissionsspektroskopie (XES)

Absorption und Emission

Röntgenfluoreszenzspektroskopie
(XRF)

Ionisation

Röntgenphotoelektronenspektroskopie
(XPS)

Röntgenstrahlung – Definition und Quellen

Definition

Elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen 0.01 und 10 nm, d.h. mit einer Energie zwischen 125 keV und 125 eV

Röntgenquellen

- Akkretionsscheiben

Thermische Strahlung

$$0.01 \text{ nm} \cong 3 \cdot 10^8 \text{ K}$$

$$10 \text{ nm} \cong 3 \cdot 10^5 \text{ K}$$

- Kathodenstrahlröhren

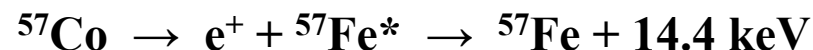
Bremsstrahlung

- Teilchenbeschleuniger

Synchrotronstrahlung (Teilchen im Magnetfeld)

- Radioaktive Isotope

Charakteristische Strahlung (Atomkern)



- Röntgenröhren

Bremsstrahlung (Energieverlust der Elektronen)

Charakteristische Strahlung (Elektronenhülle)

$$\text{Cu} \quad K_{\alpha} = 0.15418 \text{ nm} \quad K_{\beta} = 0.13922 \text{ nm}$$

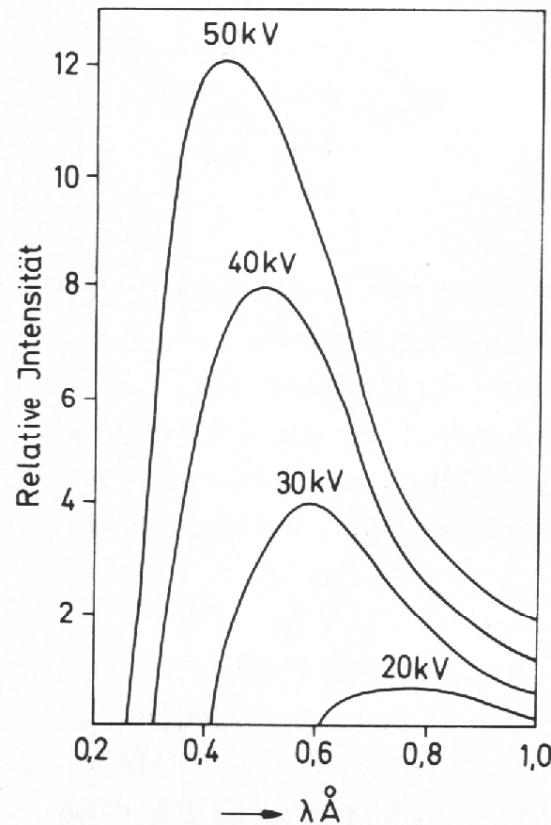
$$\text{Mo} \quad K_{\alpha} = 0.07107 \text{ nm} \quad K_{\beta} = 0.06323 \text{ nm}$$

Krebsnebel im Röntgenbereich
mit zentralem Pulsar



Röntgenstrahlung – Definition und Quellen

Bremsspektrum („Weiße Röntgenstrahlung“)



**Bremsspektren einer W-Anode
als Funktion der Beschleunigungs-
spannung der Elektronen**

W-K $_{\alpha}$ ($\lambda = 0,021 \text{ nm}$) \Rightarrow kritisches Potential $U \sim 59 \text{ kV}$

$$\Delta E = h\nu$$

$$\Delta E_{\text{max}} = e \cdot U = h\nu_{\text{max}} = hc/\lambda_{\text{min}}$$

e: Ladung des Elektrons = $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

U: angelegte Hochspannung in V

h: Planck'sches Wirkungsquantum = $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

c: Lichtgeschwindigkeit = $2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

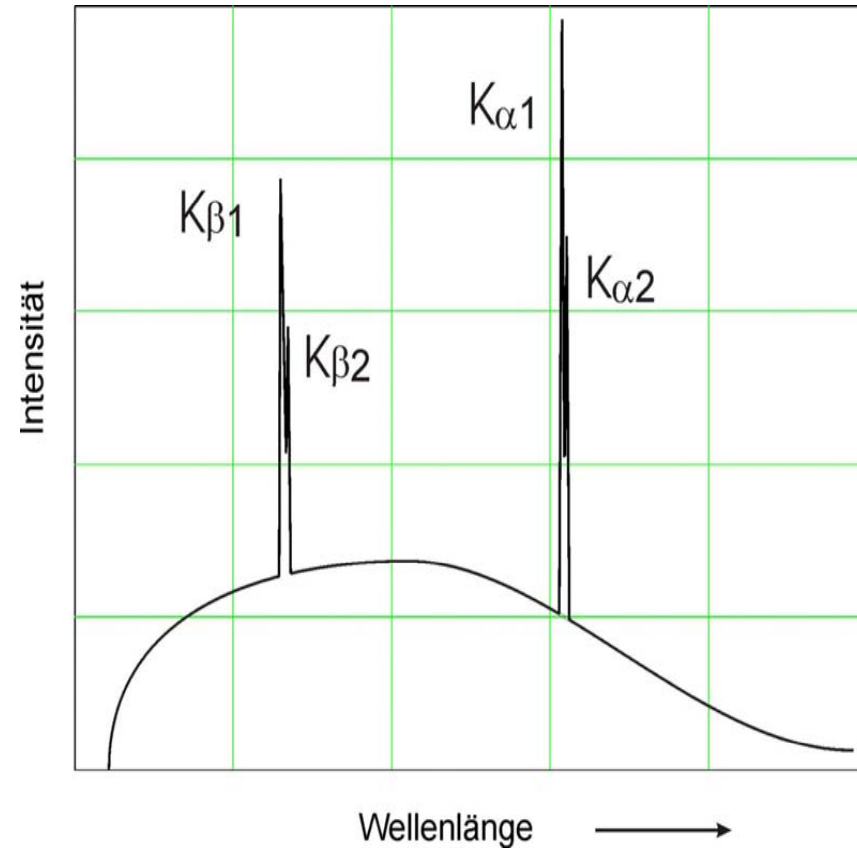
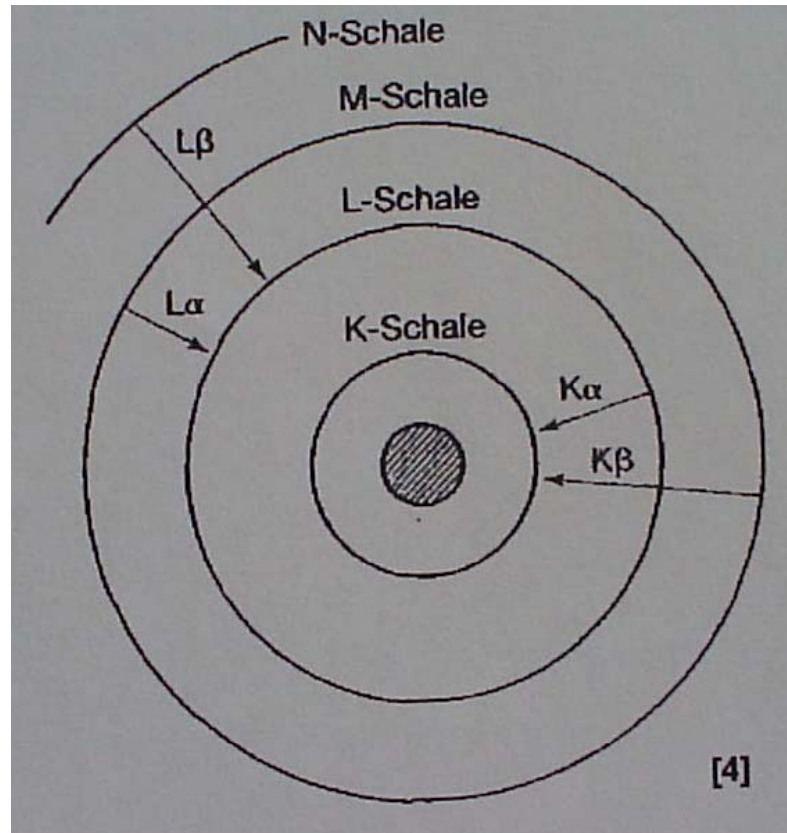
$$\lambda_{\text{min}} = \frac{hc}{eV} = \frac{1239000}{V} [\text{pm}]$$

**Für eine Hochspannung von $U = 30 \text{ kV}$ beträgt die
Wellenlänge der höchstenergetischen Röntgenstrahlung**

$$\lambda_{\text{min}} = 41,3 \text{ pm} = 0,413 \text{ \AA}$$

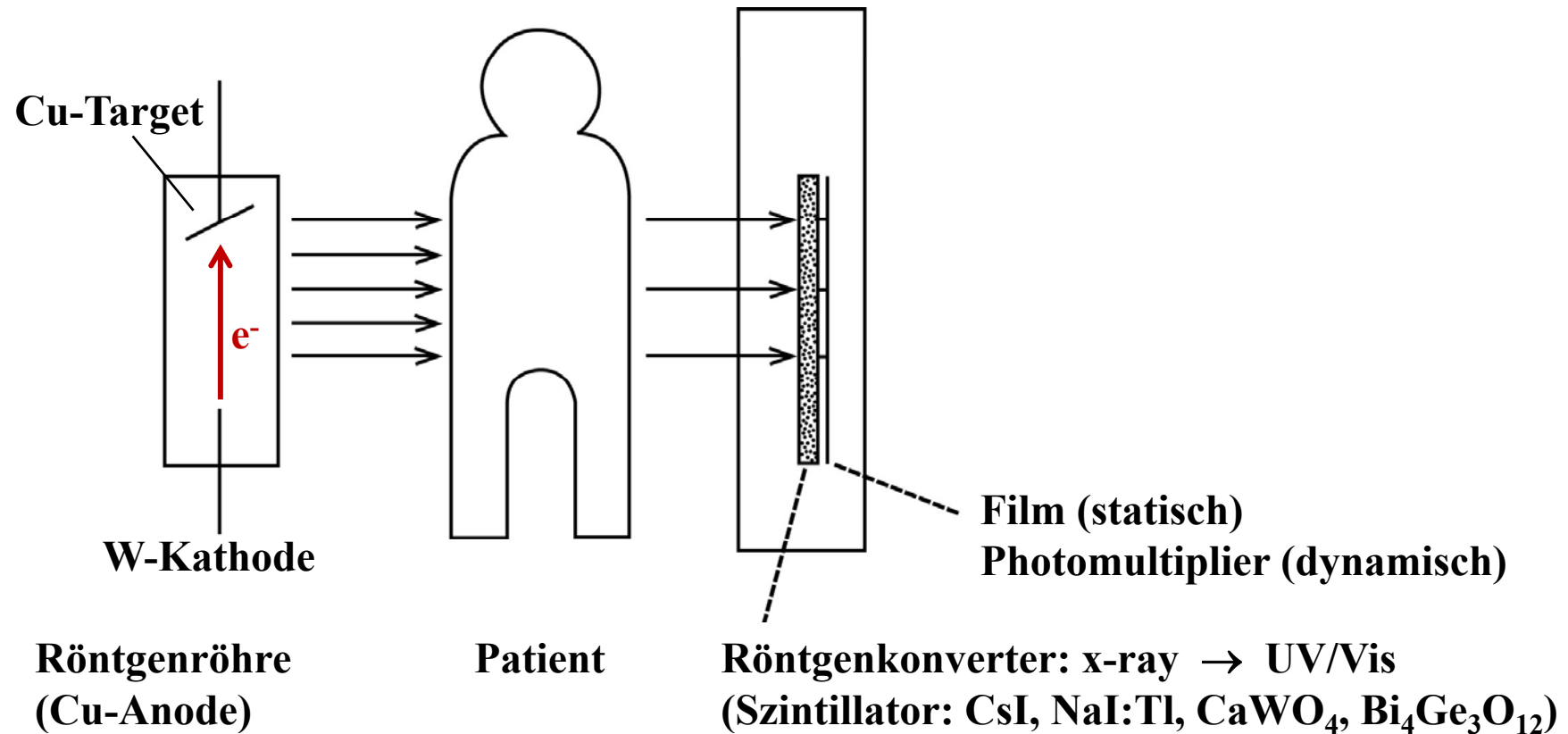
Röntgenstrahlung – Definition und Quellen

Charakteristische Röntgenstrahlung



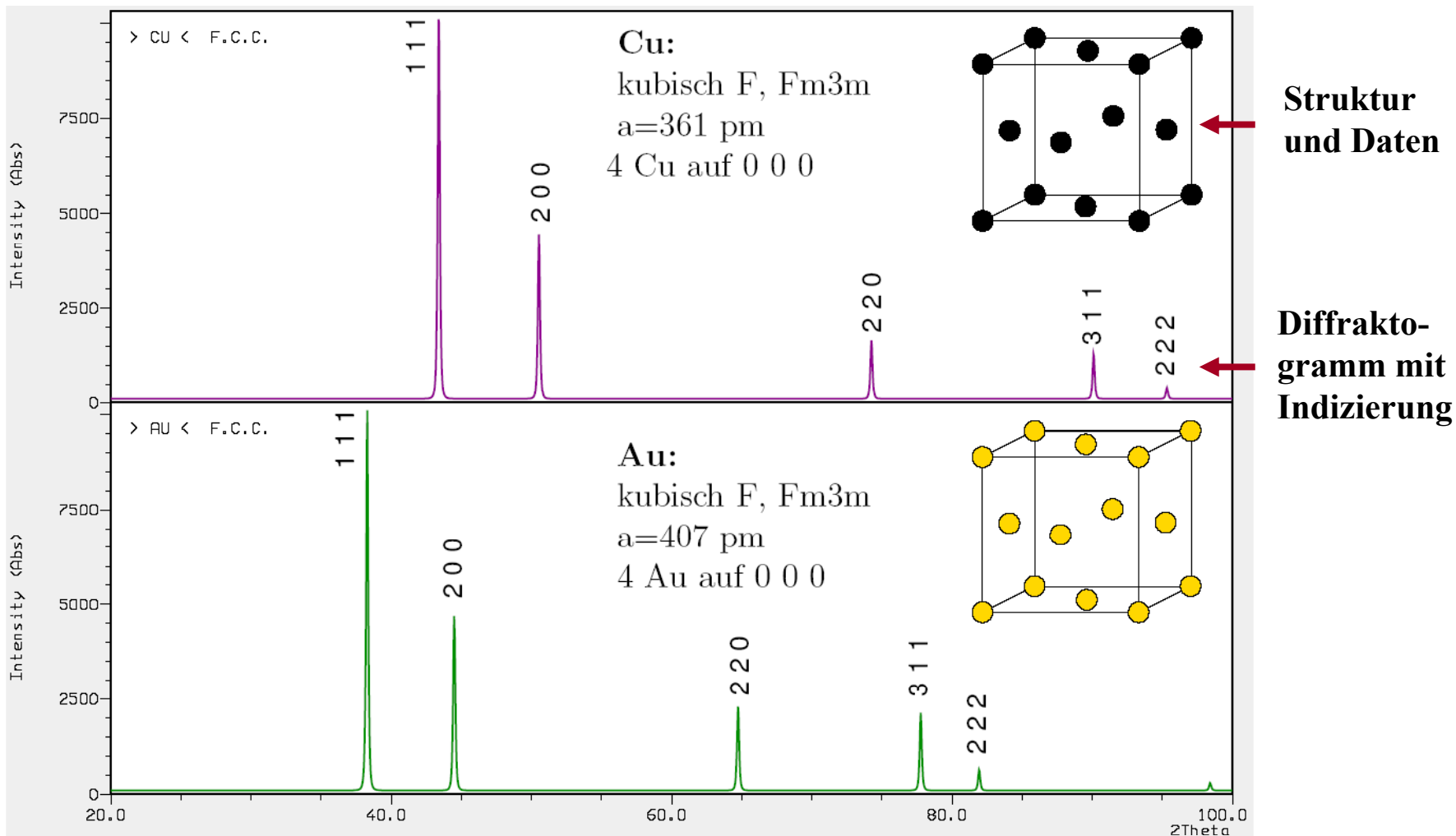
Röntgenstrahlung – Detektion

Detektion erfolgt statisch (Röntgenaufnahme) oder dynamisch (XRD, CT)



Beugung am Kristall

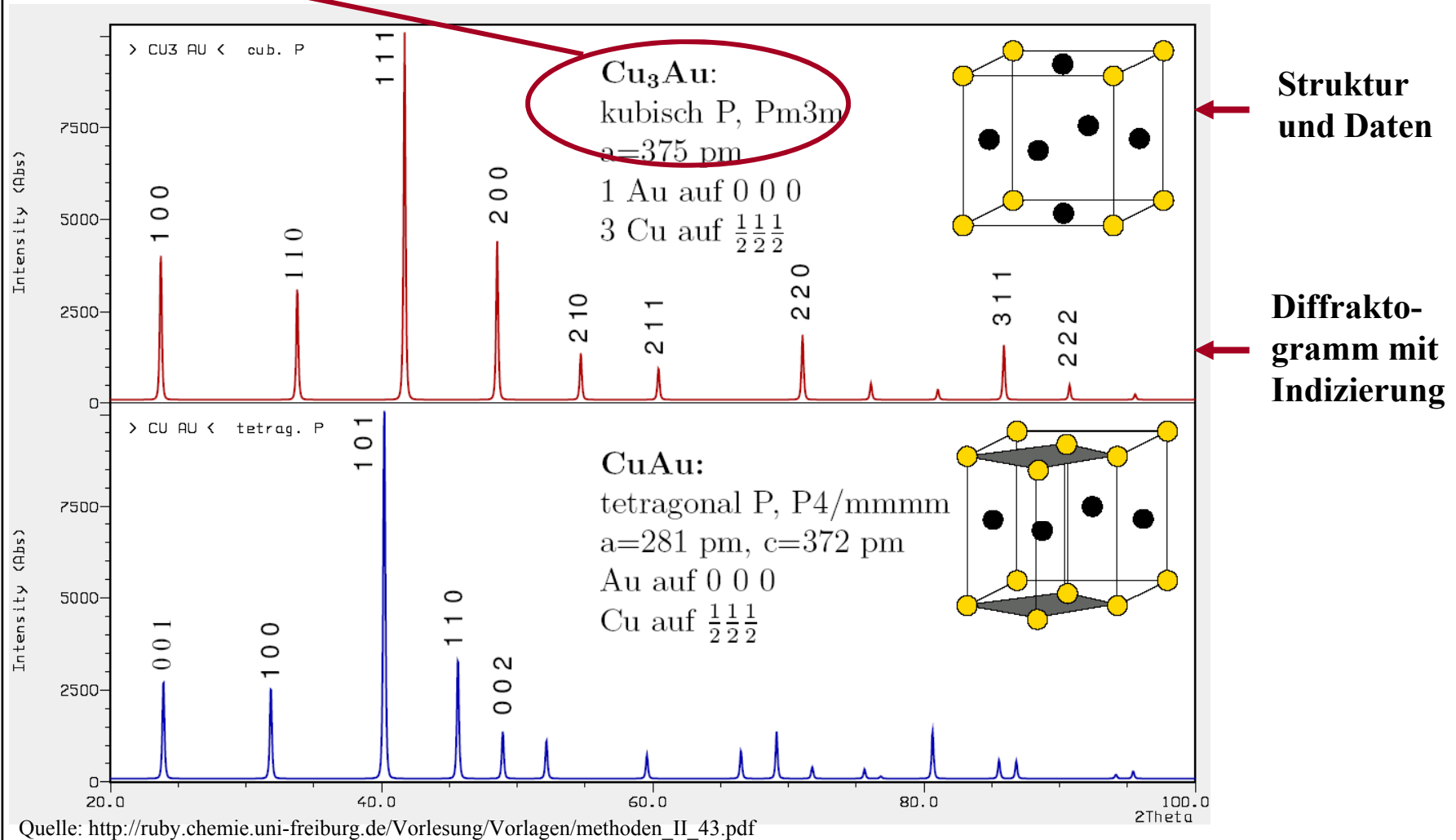
Beobachtung: Atomsorte und Anordnung zeigen sich im Diffraktogramm



Quelle: http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Vorlagen/methoden_II_43.pdf

Beugung am Kristall

Symmetrie wird durch die Anordnung der Atome bestimmt

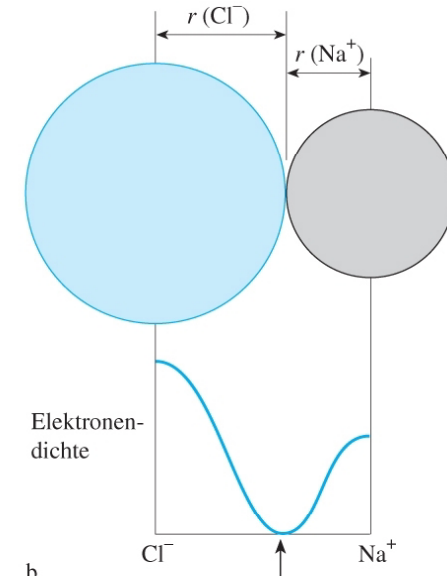
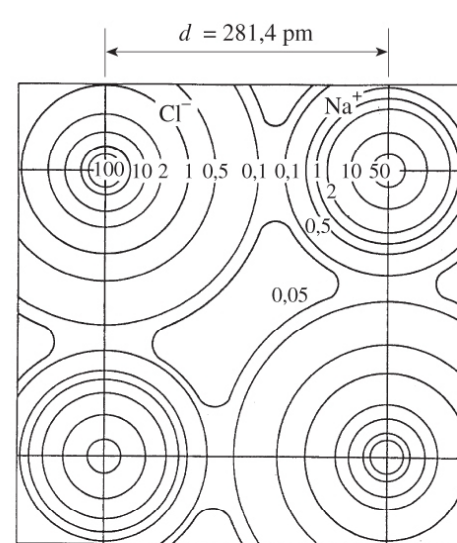
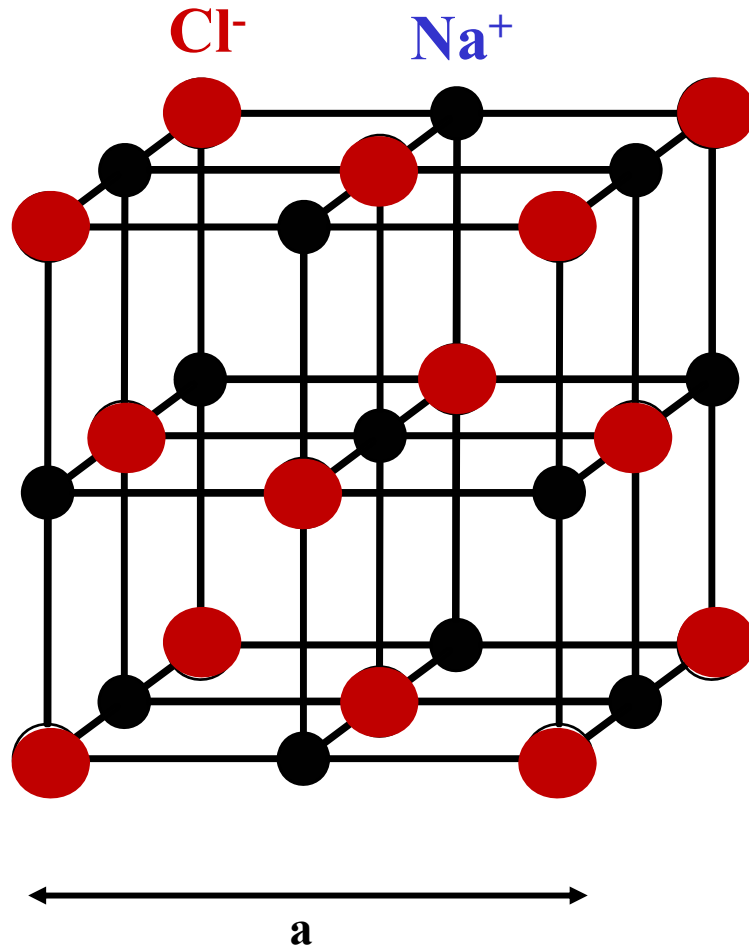


Struktur
und Daten

Diffrakto-
gramm mit
Indizierung

Beugung am Kristall

Beispiel: Kubisch-flächenzentriertes Gitter, NaCl



a
Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung04-01.jpg

Beugung erfolgt an Netzebenen, die aus Punkten gleicher Elektronendichte bestehen

Beugung am Kristall

Bragg-Gleichung: $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$
(Beugungsbedingung für Reflexe
bzw. konstruktive Interferenz)

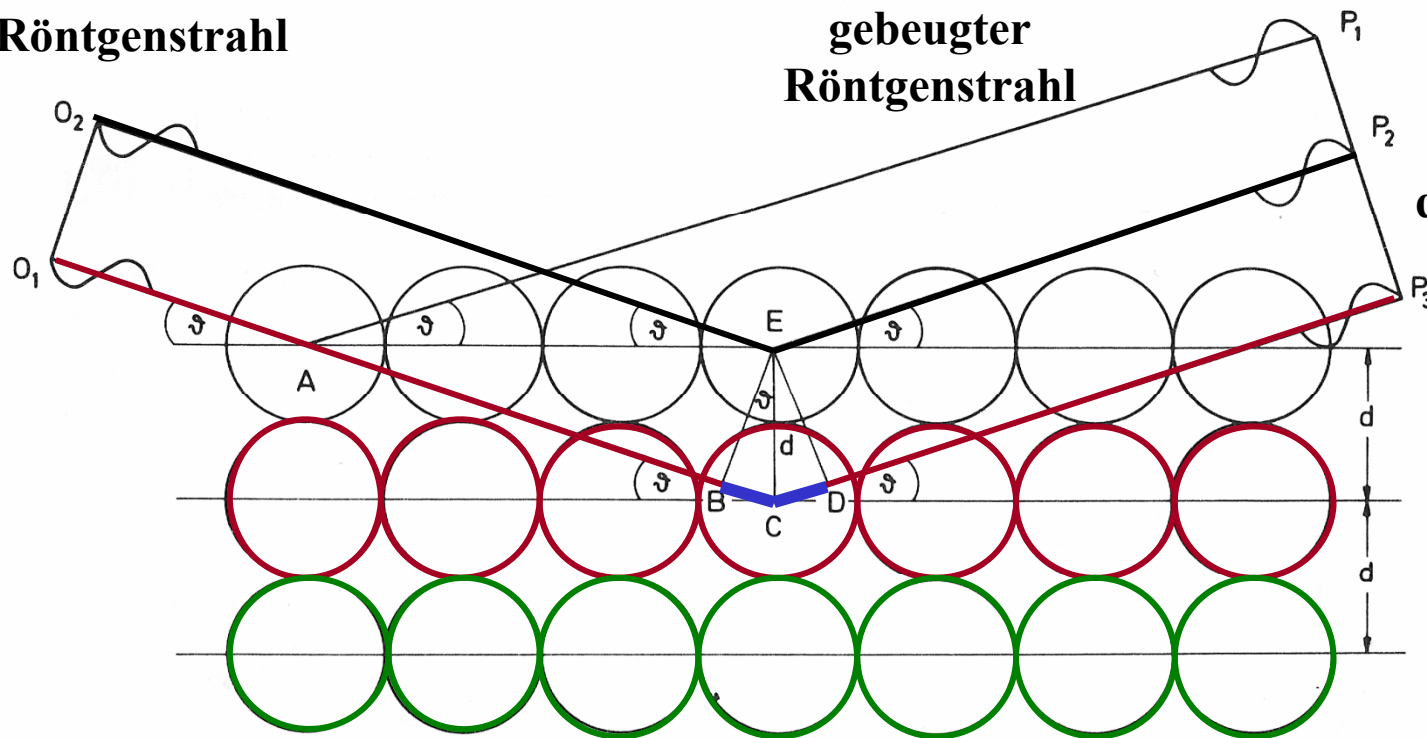
Herleitung

Wegstreckendifferenz: $\Delta = BC + CD$

$$BC = d \sin \vartheta$$

Da $BC = CD$ ist, gilt: $\Delta = 2 BC = 2 d \sin \vartheta$

Röntgenstrahl



positive
Interferenz für
Wegstrecken-
differenzen = $n \cdot \lambda$

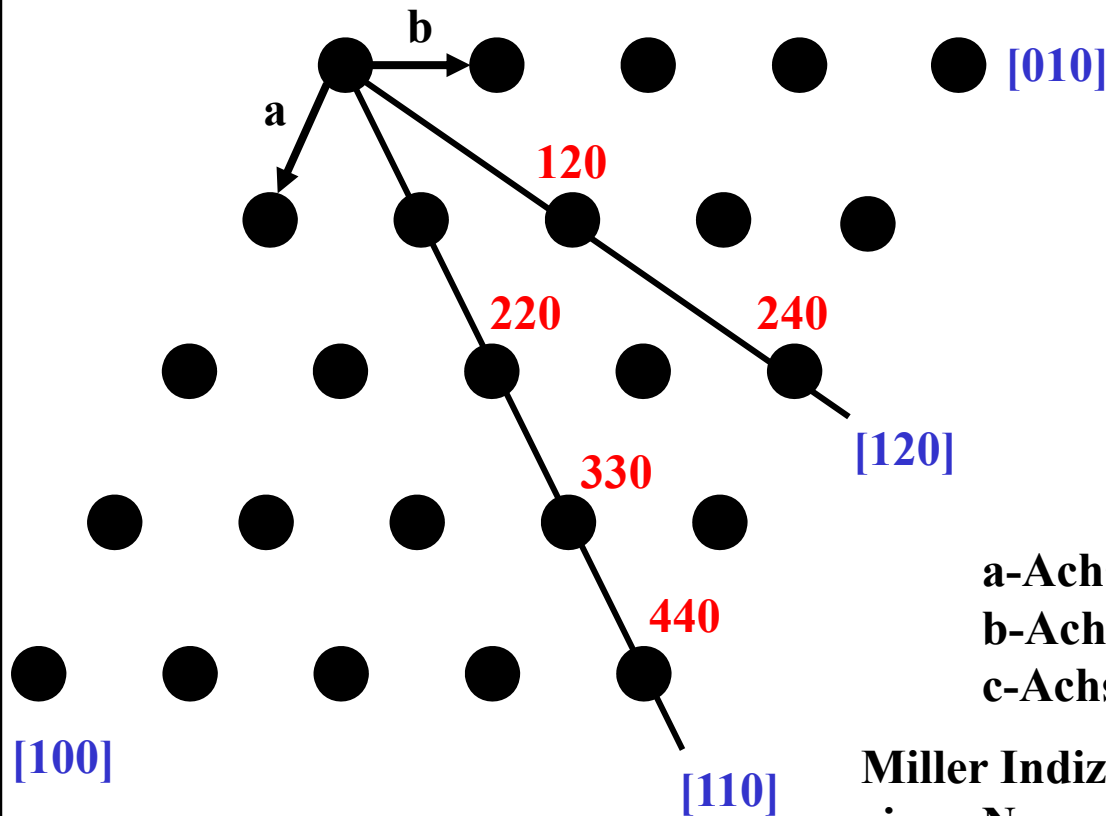
Netzebene 1

Netzebene 2

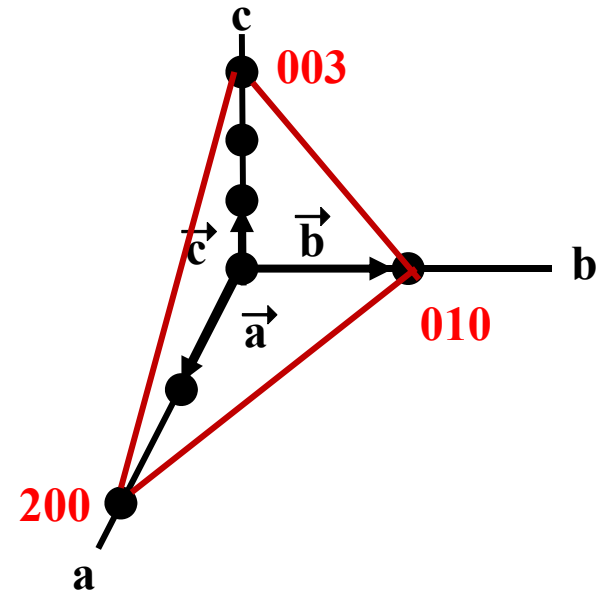
Netzebene 3

Beugung am Kristall

Die Bragg-Gleichung sagt nichts über die Orientierung der verschiedenen gebeugten Röntgenstrahlen zueinander und damit über die Struktur des Beugungsbildes aus!



Punkte und **Richtungen** im Kristall



a-Achse: $h = 1/2$	$\xrightarrow{\times 6}$	$h = 3$
b-Achse: $k = 1/1$		$k = 6$
c-Achse: $l = 1/3$		$l = 2$

Miller Indizes (hkl) sind die reziproken, auf einen Nenner gebrachten Schnittpunkte von Ebenen mit den kristallographischen Achsen

Beugung am Kristall

Zusammenhang zwischen den Gitterparametern, den (h,k,l)-Indizes und den Beugungswinkeln

$$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} \quad \text{Für orthorhombische Gitter}$$

$$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} \quad \text{Für kubische Gitter}$$

Quadratische Bragg-Gleichung

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4d^2}$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{Bragg-Gleichung für Kubische Gitter}$$

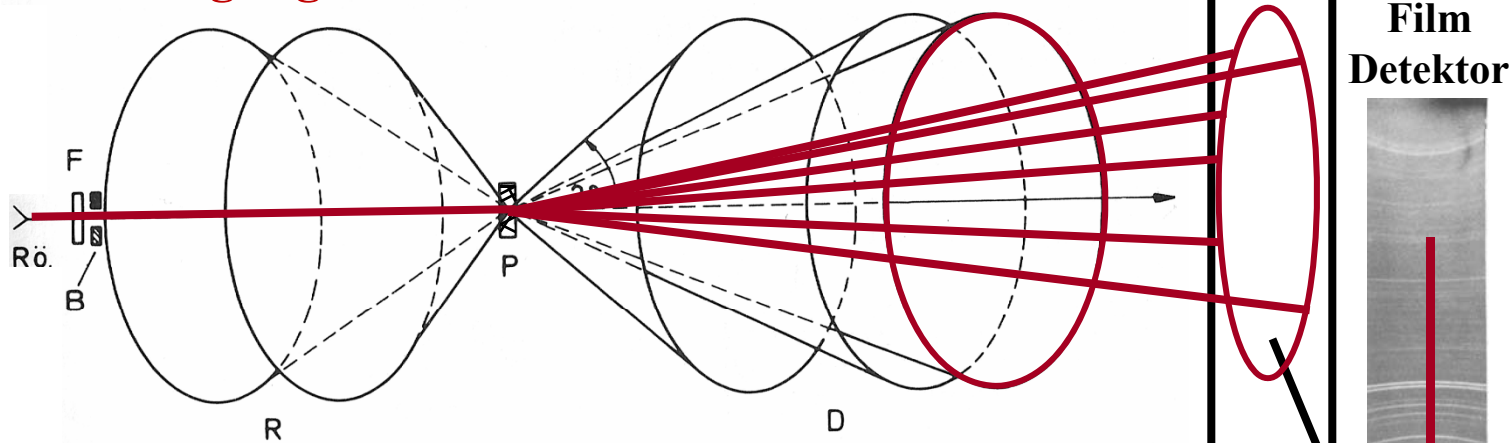
Beugungswinkel

Gitterparameter

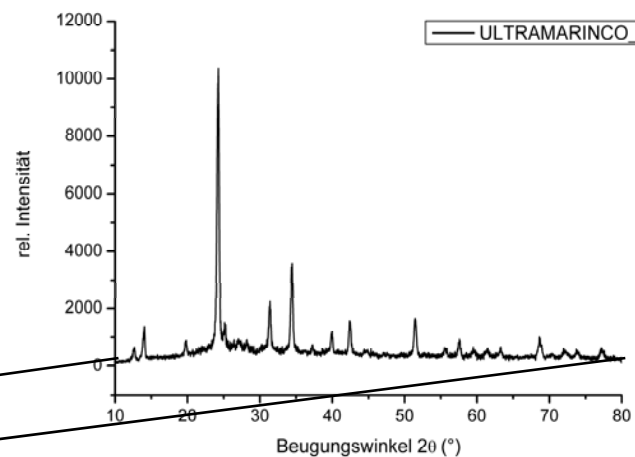
(h k l) Indizes

Beugung am Kristall

Das Resultat der Beugung am Pulver



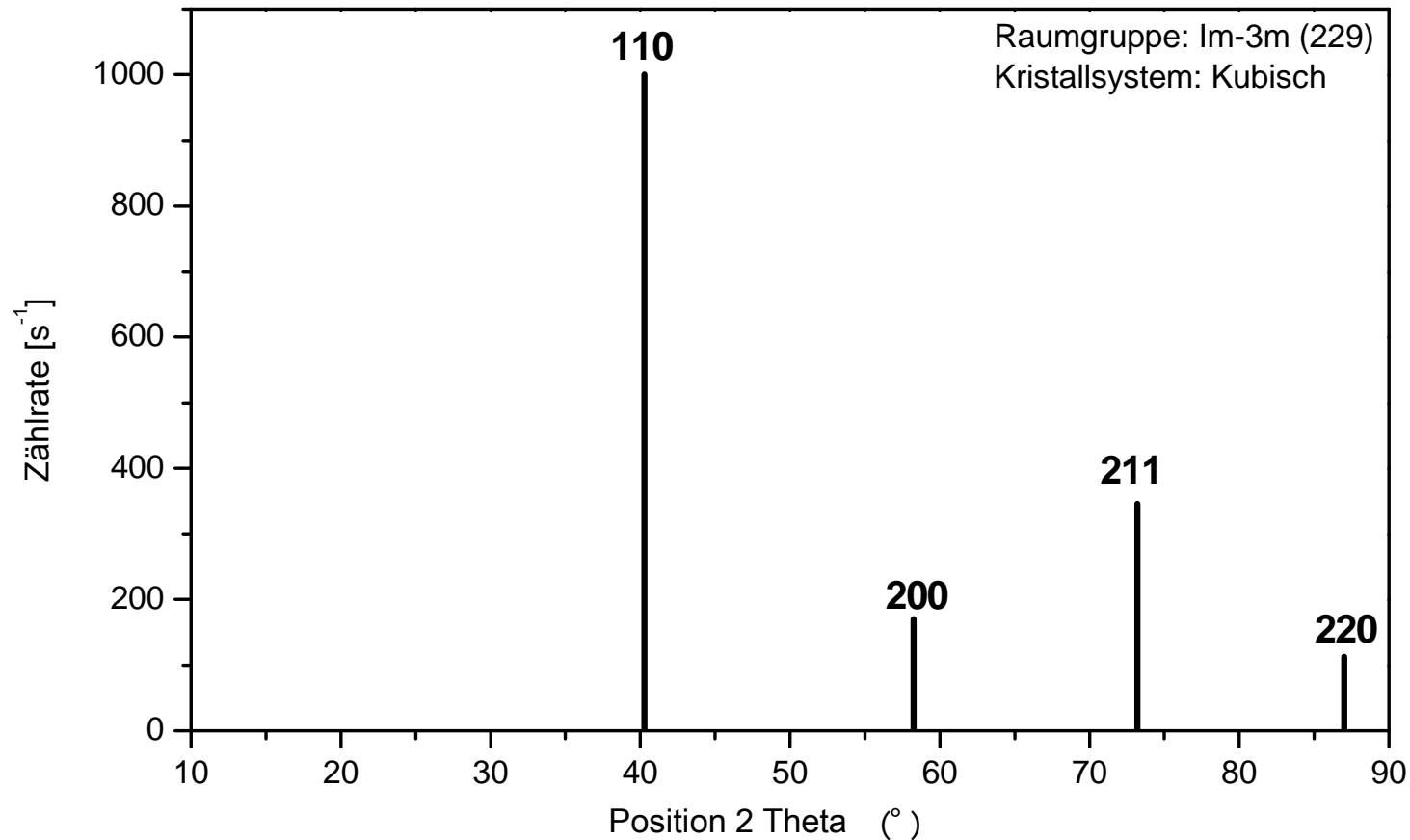
Polykristallines Material



Scan entlang der Beugungskegel

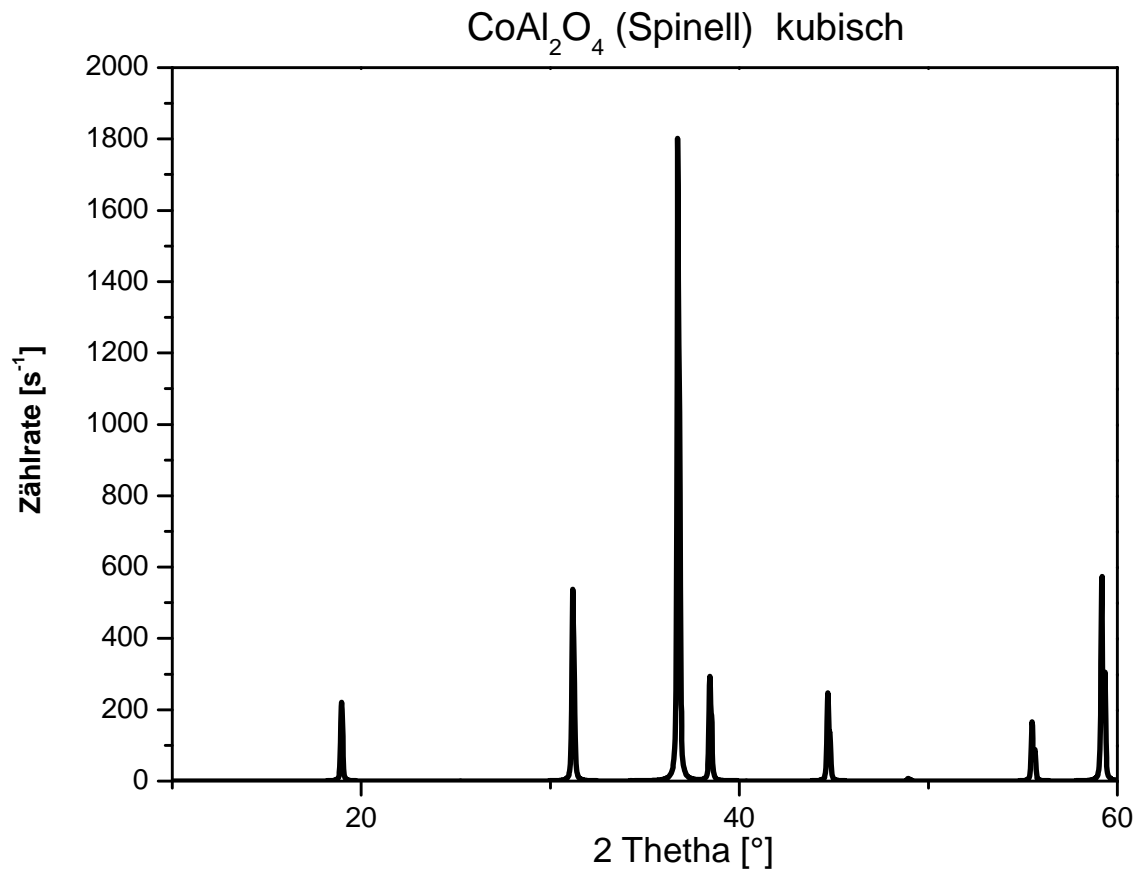
Beugung am Kristall

Beispiel: Wolfram (kubisch-innenzentriert), Metall hoher Dichte



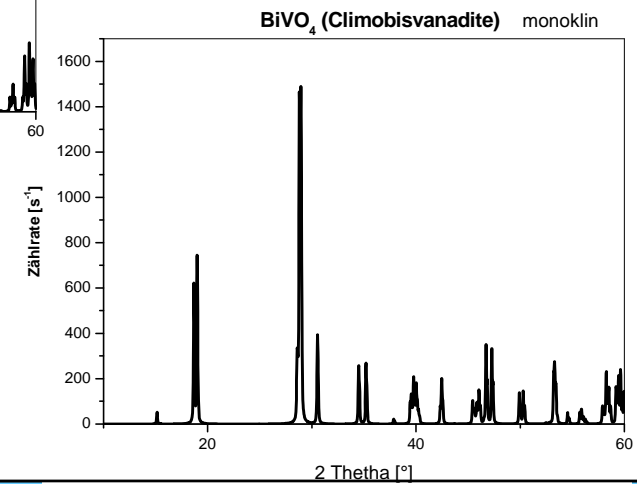
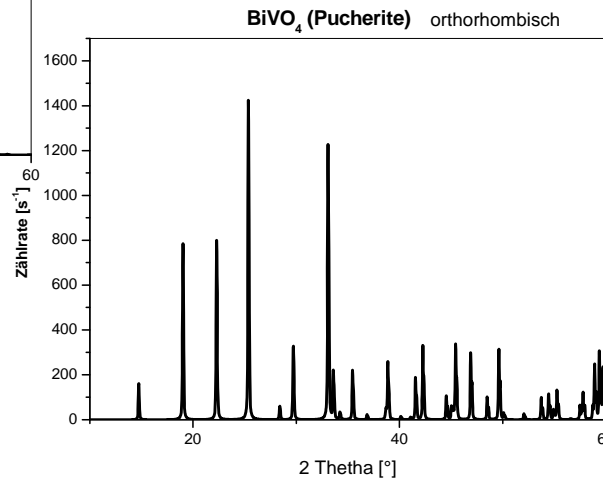
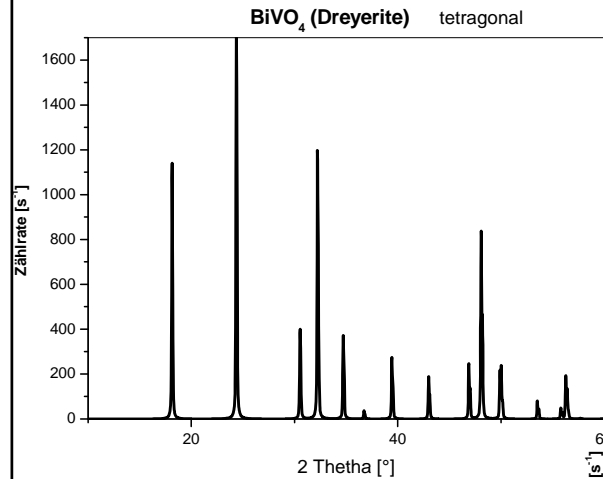
Beugung am Kristall

Beispiel: CoAl_2O_4 (kubisch-flächenzentriert), Pigment hoher Symmetrie, d.h. mit vielen Auslöschungen bzw. wenigen Röntgenreflexen



Beugung am Kristall

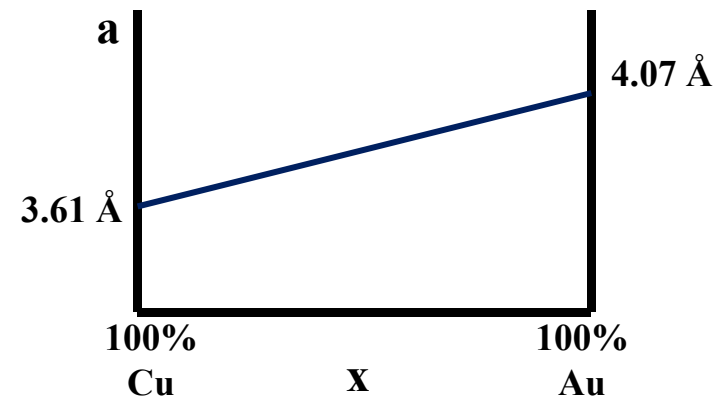
Beispiel: BiVO_4 (polymorph), Pigment niedriger Symmetrie



Anwendung der Röntgenpulverdiffraktometrie

Für feste Proben

- Identifikation von Verbindungen
- Bestimmung der Dichte oder Gitterkonstanten
- Bestimmung der Kristallsymmetrie, des Kristallsystems und ggf. der Struktur
- Quantitative Mengenbestimmung
- Untersuchung fester Lösungen
- Thermische Expansionskoeffizient
- Bestimmung von Zustandsdiagrammen
- Untersuchung von Phasenumwandlungen
- Bestimmung der Teilchengröße (Debye-Scherrer –Methode)



Röntgenpulverdiffraktometrie im Praktikum

Zu untersuchende Proben (Festkörper)

- BiVO_4 Gelbpigment
- CoAl_2O_4 Blaupigment
- Zeolith X Ionentauscher
- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ Gelb-emittierender Leuchtstoff

Aufgaben:

1. Vergleich mit Referenzen → Powder Diffraction File (PDF)-Kartei
2. Berechnung der Gitterkonstanten für CoAl_2O_4 (kubischer Spinell)!

Röntgenpulverdiffraktometrie im Praktikum

Auswertung CoAl_2O_4 : Bestimmung der Gitterkonstanten

Raumgruppe:	Fd3m (#227)
Kristallsystem:	Kubisch-flächenzentriert
Gitterkonstante:	$a = 810.65 \text{ pm}$
Winkel:	$\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$
Dichte:	$\rho = 4.41 \text{ g/cm}^3$

Auslöschungsbedingungen:	$h + k = 2n+1$	mit $n = \text{natürliche Zahl}$
	$h + l = 2n+1$	
	$k + l = 2n+1$	

Beobachtbare Reflexe (hkl-Werte):

(111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422), (333), (440), (531), ...