

Seminar zur Vorlesung Anorganische Chemie

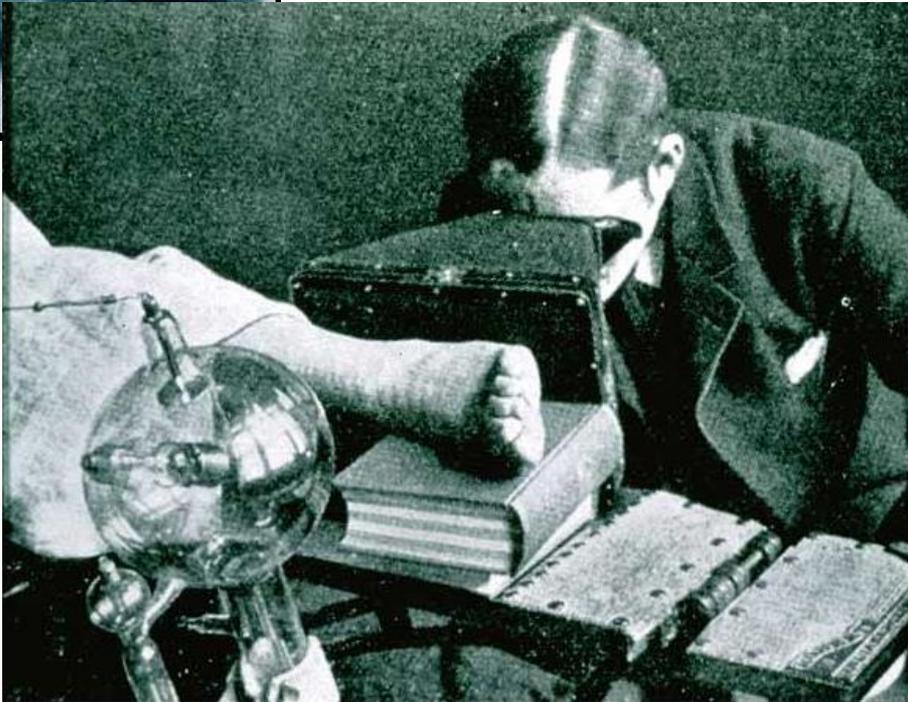
**Prof. Dr. Thomas Jüstel
FH Münster, FB CIW**

Entdeckung & erste Anwendung der X-Strahlen



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

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



Anwendungen der Röntgenstrahlung

Historische Entwicklung

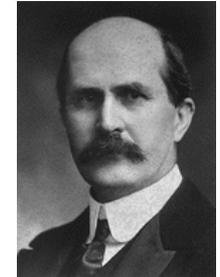
1895 Entdeckung durch Wilhelm Conrad Röntgen



1914 Erstes Beugungsmuster eines Kristalls durch Paul Knipping und Max von Laue



1915 Theorie zur Bestimmung der Kristallstruktur aus Beugungsmuster durch Sir William Henry Bragg



1953 DNA Struktur gelöst durch James D. Watson und Francis Crick



Heute

- Einkristallverfahren zur Strukturlösung neuer Verbindungen oder neu isolierter Biomoleküle
- Pulvermethoden zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung, Reinheit und Kristallitgröße kristalliner Festkörper
- Diagnostische Verfahren in der Medizin: CT, PET und SPECT

Wechselw. 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

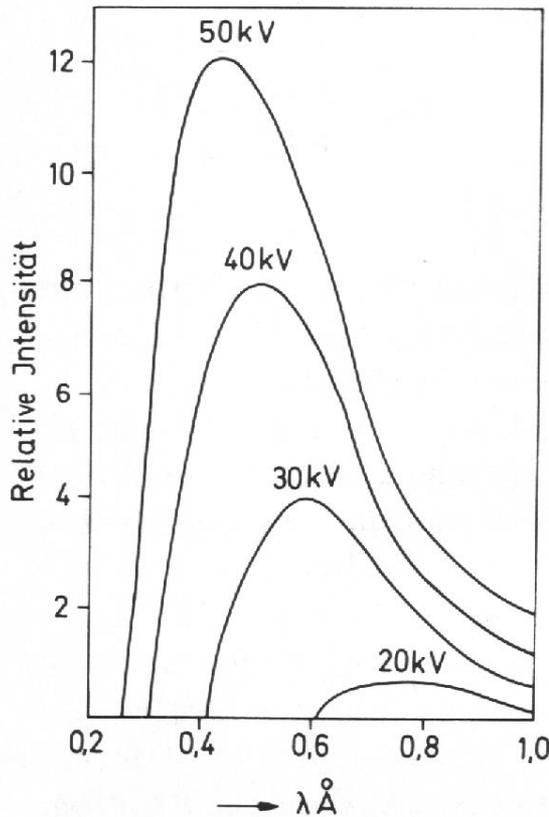
- **Akkretionsscheiben**
Thermische Strahlung
 $0,01 \text{ nm} \cong 3 \cdot 10^8 \text{ K}$
 $10 \text{ nm} \cong 3 \cdot 10^5 \text{ K}$
- **Kathodenstrahlröhren**
Bremsstrahlung
- **Teilchenbeschleuniger**
Synchrotronstrahlung (Teilchen im Magnetfeld)
- **Radioaktive Isotope**
Charakteristische Strahlung (Atomkern)
 $^{57}\text{Co} \rightarrow e^+ + ^{57}\text{Fe}^* \rightarrow ^{57}\text{Fe} + \gamma(14,4 \text{ keV})$
- **Röntgenröhren**
Bremsstrahlung (Energieverlust der Elektronen)
Charakteristische Strahlung (Elektronenhülle)
Cu $K_\alpha = 0,15418 \text{ nm}$ $K_\beta = 0,13922 \text{ nm}$
Mo $K_\alpha = 0,07107 \text{ nm}$ $K_\beta = 0,06323 \text{ nm}$

Krebsnebel im Röntgenbereich mit zentralem Pulsar (NASA)



Röntgenstrahlung - Definition und Quellen

Bremsspektrum („Weiße Röntgenstrahlung“)



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

$$\Delta E = h\nu$$

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

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

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU} = \frac{1239000}{U} [\text{pm}]$$

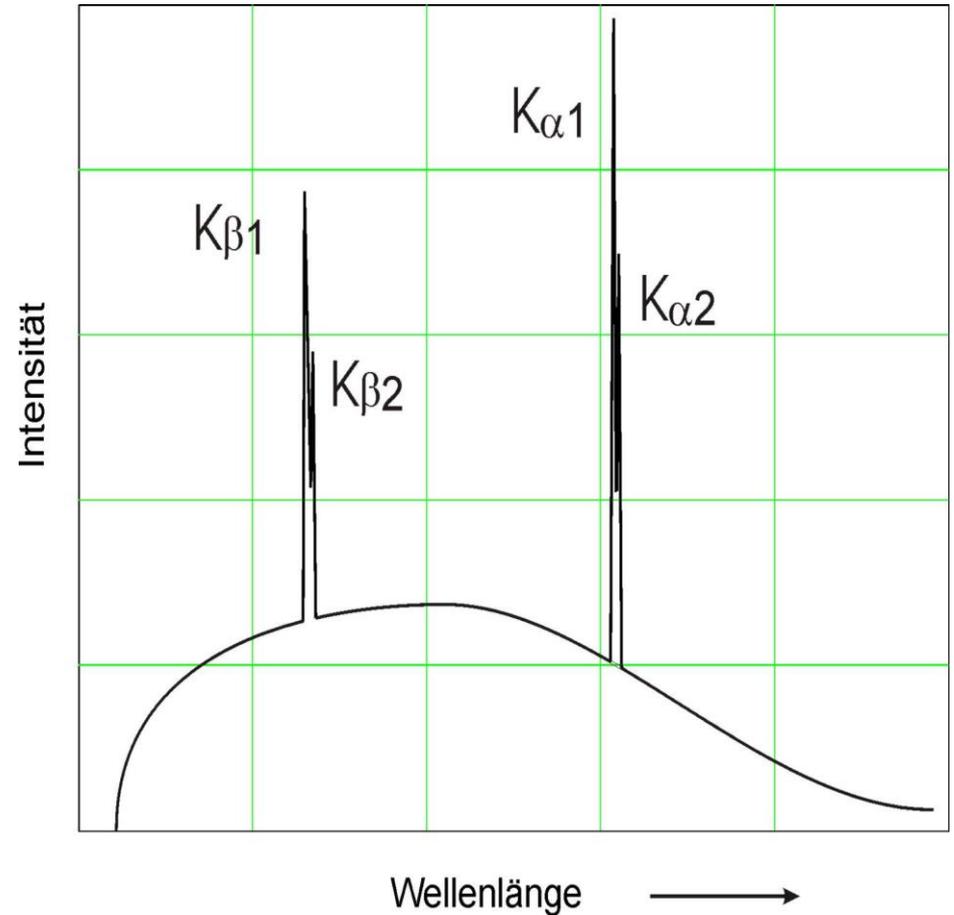
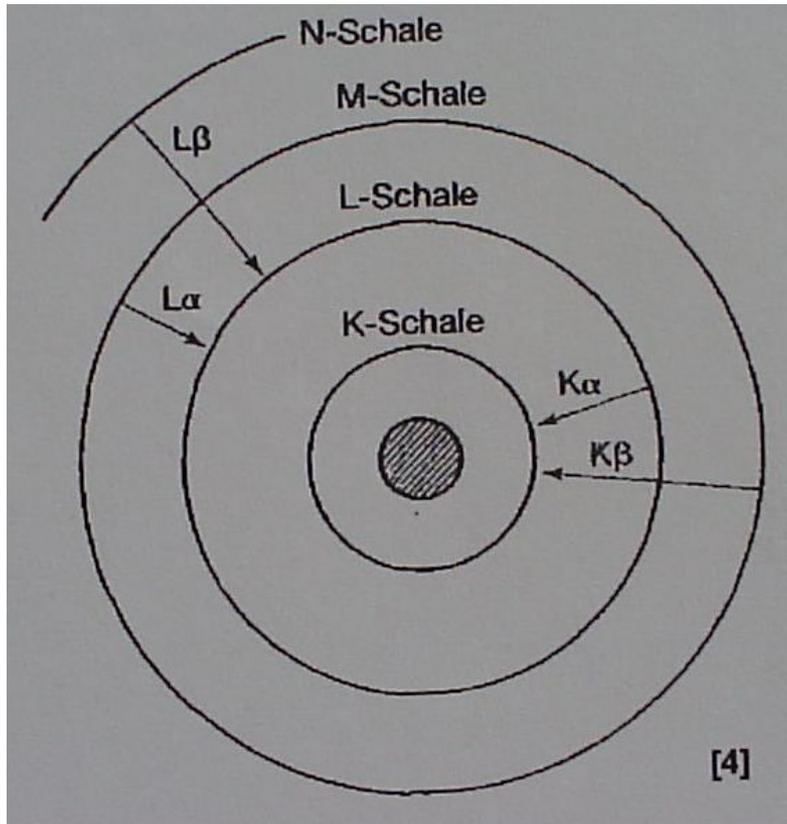
Für eine Hochspannung von $U = 30 \text{ kV}$ beträgt somit die Wellenlänge der höchstenergetischen Röntgenstrahlung

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

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

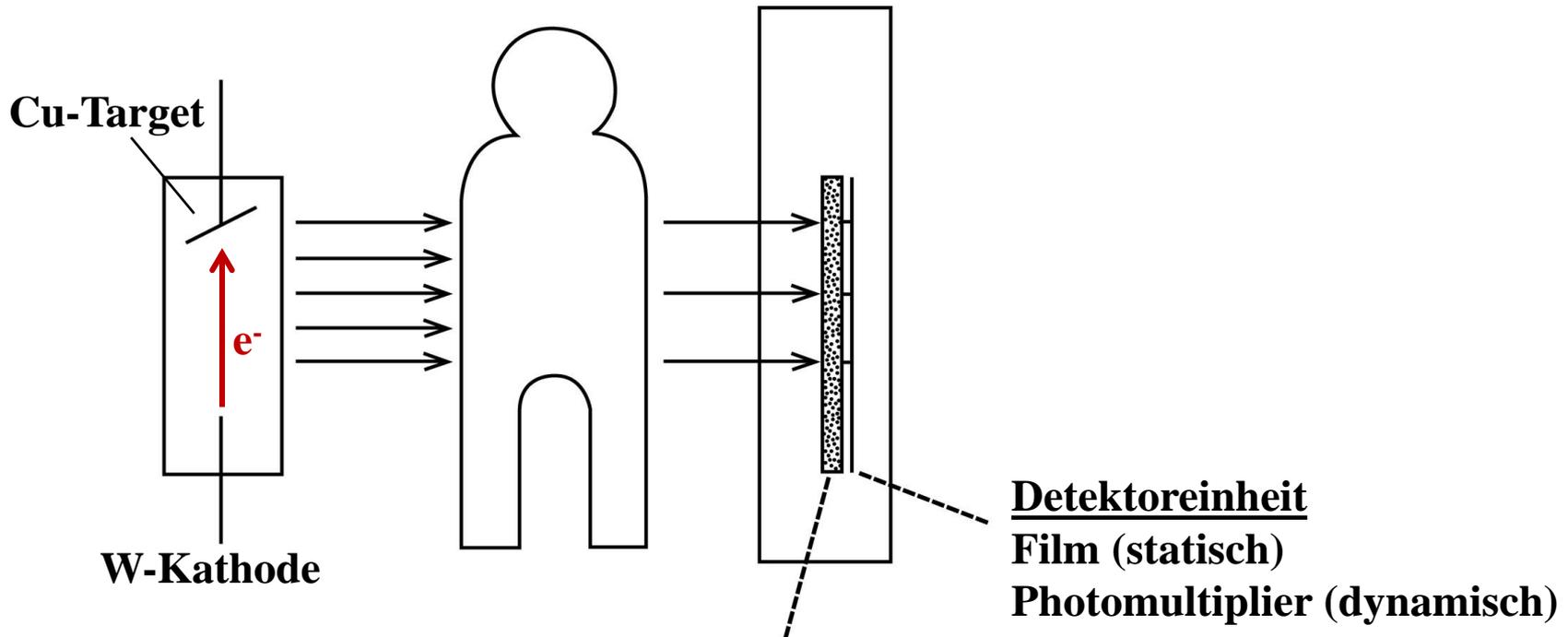
Röntgenstrahlung - Definition und Quellen

Charakteristische Röntgenstrahlung



Röntgenstrahlung - Detektion

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



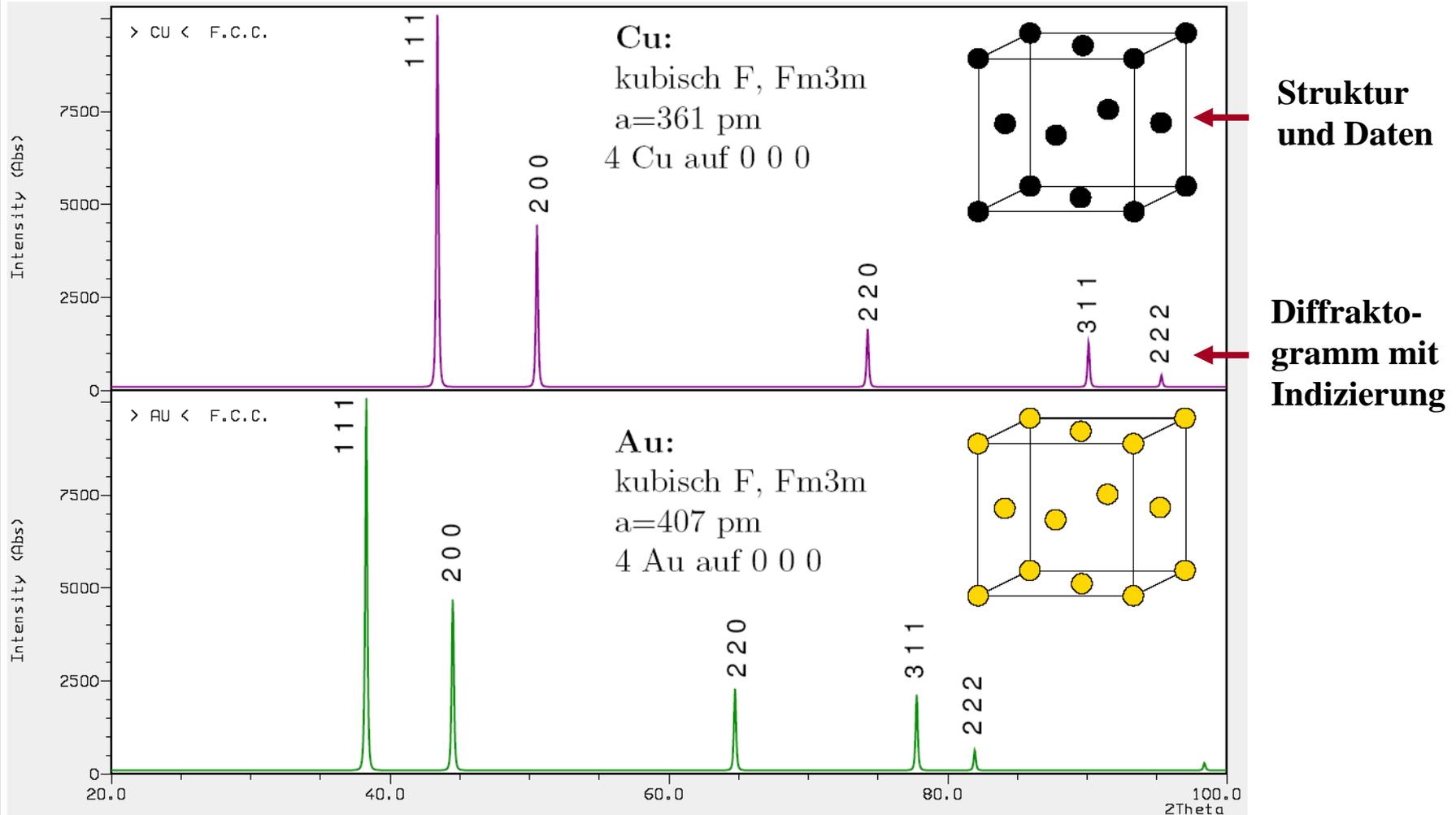
Röntgenröhre
(Cu-Anode)

Patient
(Probe)

Röntgenkonverter (Szintillator):
 γ -/Röntgenstrahlung \rightarrow UV/Vis
Typische Szintillatoren: CsI, NaI:Tl⁺, CaWO₄,
Bi₄Ge₃O₁₂, Lu₂SiO₅:Ce³⁺, Lu₃Al₅O₁₂:Ce³⁺

Beugung am Kristall

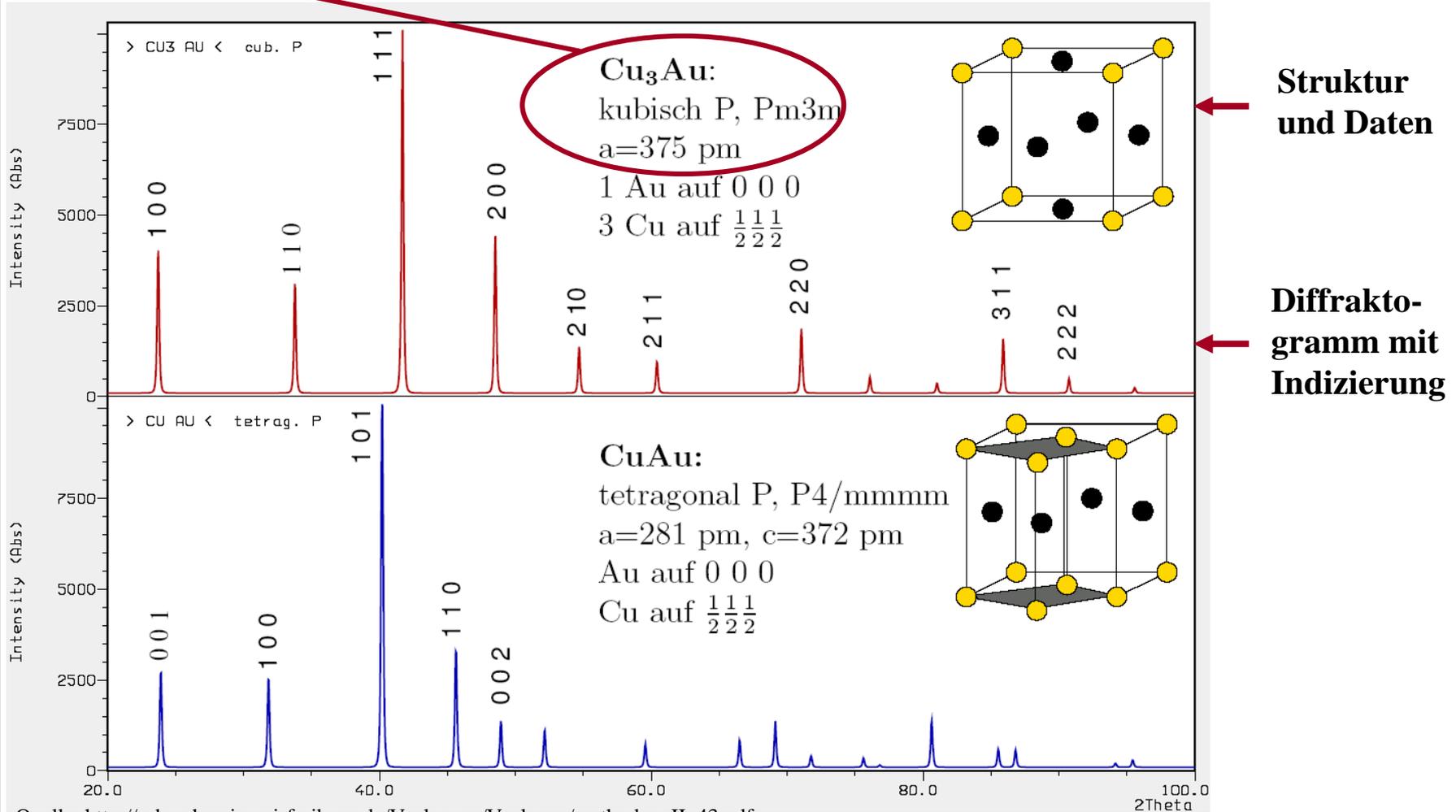
Beobachtung: Atomsorte und Anordnung zeigen sich im Diffraktogramm



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

Beugung am Kristall

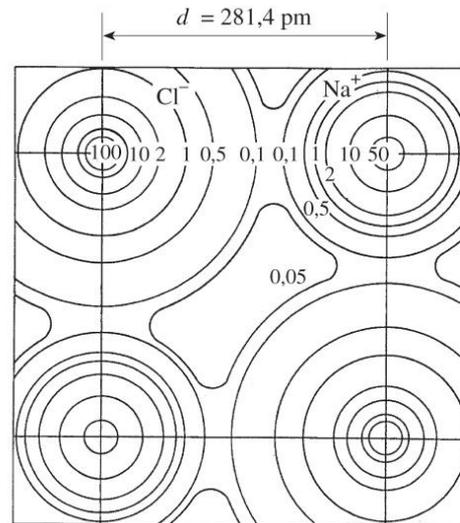
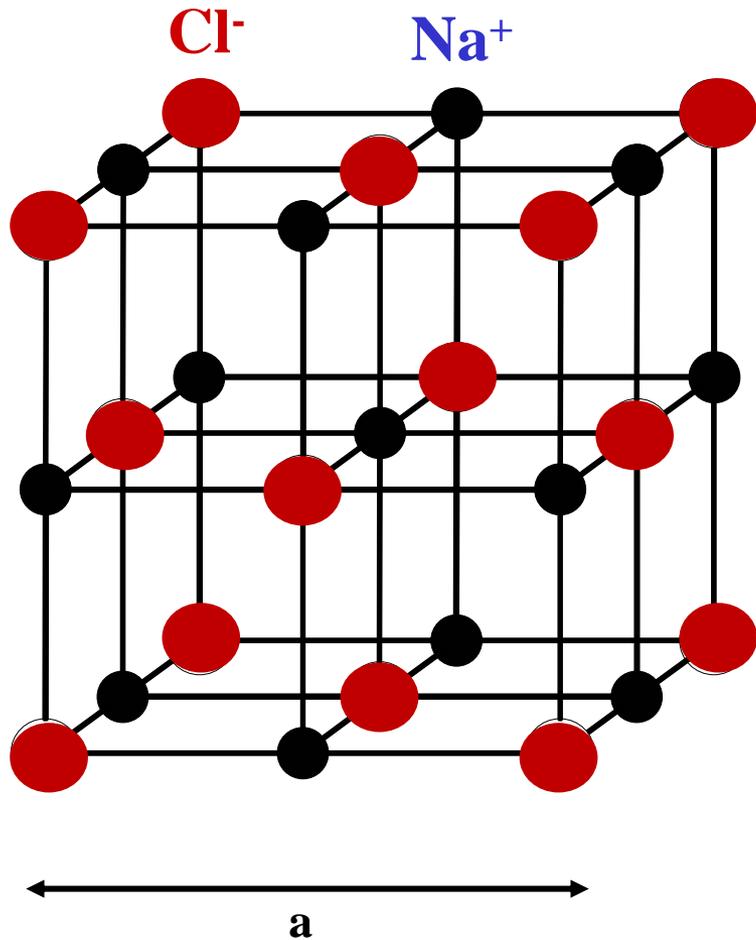
Symmetrie wird durch die Anordnung der Atome bestimmt



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

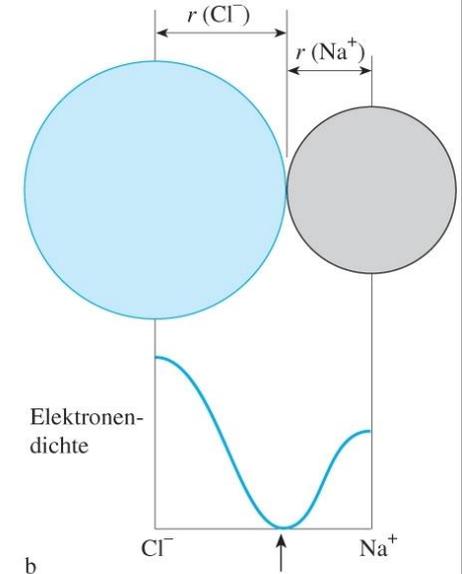
Beugung am Kristall

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: $\Delta = BC + CD$

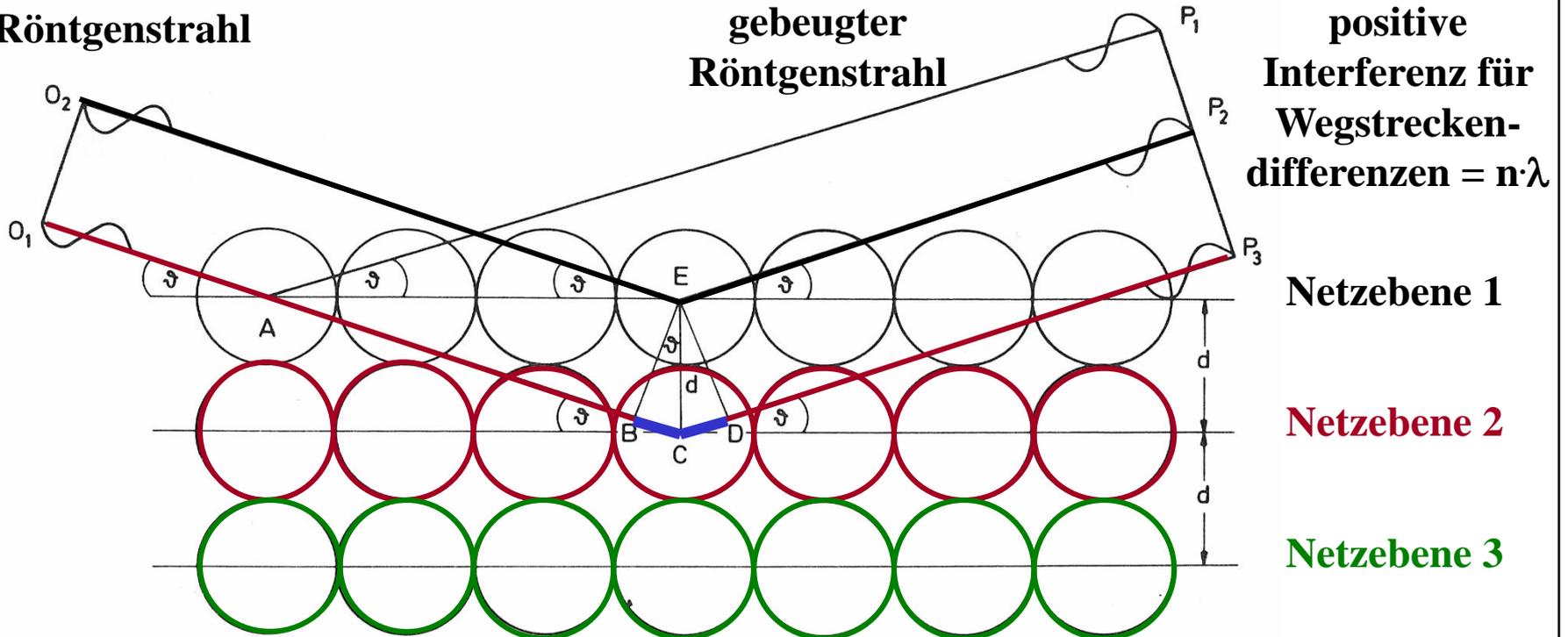
$$BC = d \sin \vartheta$$

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

Röntgenstrahl

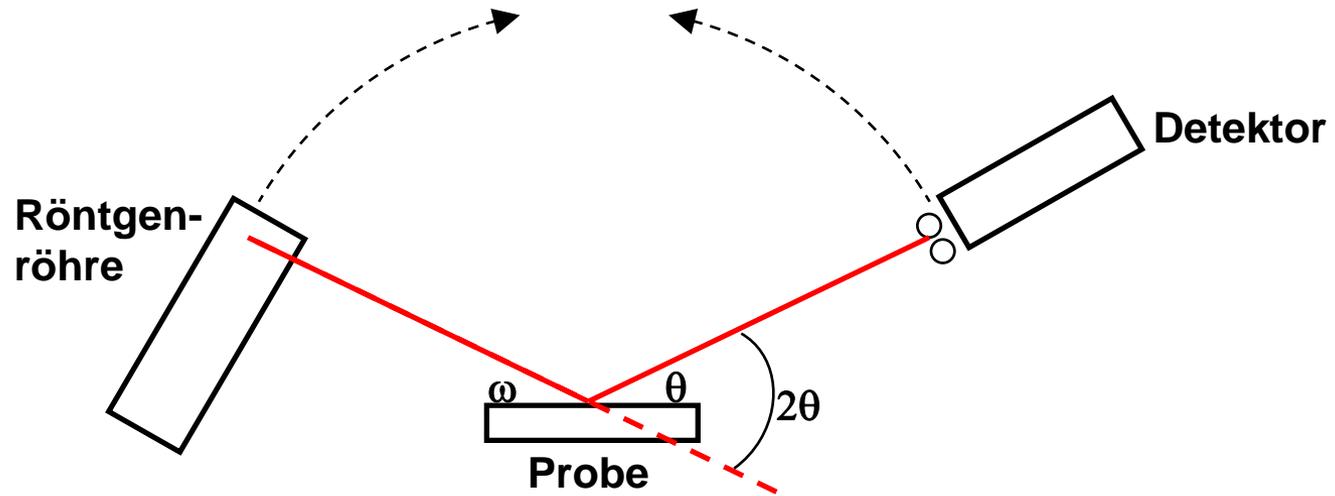
gebeugter
Röntgenstrahl

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



Beugung am Kristall

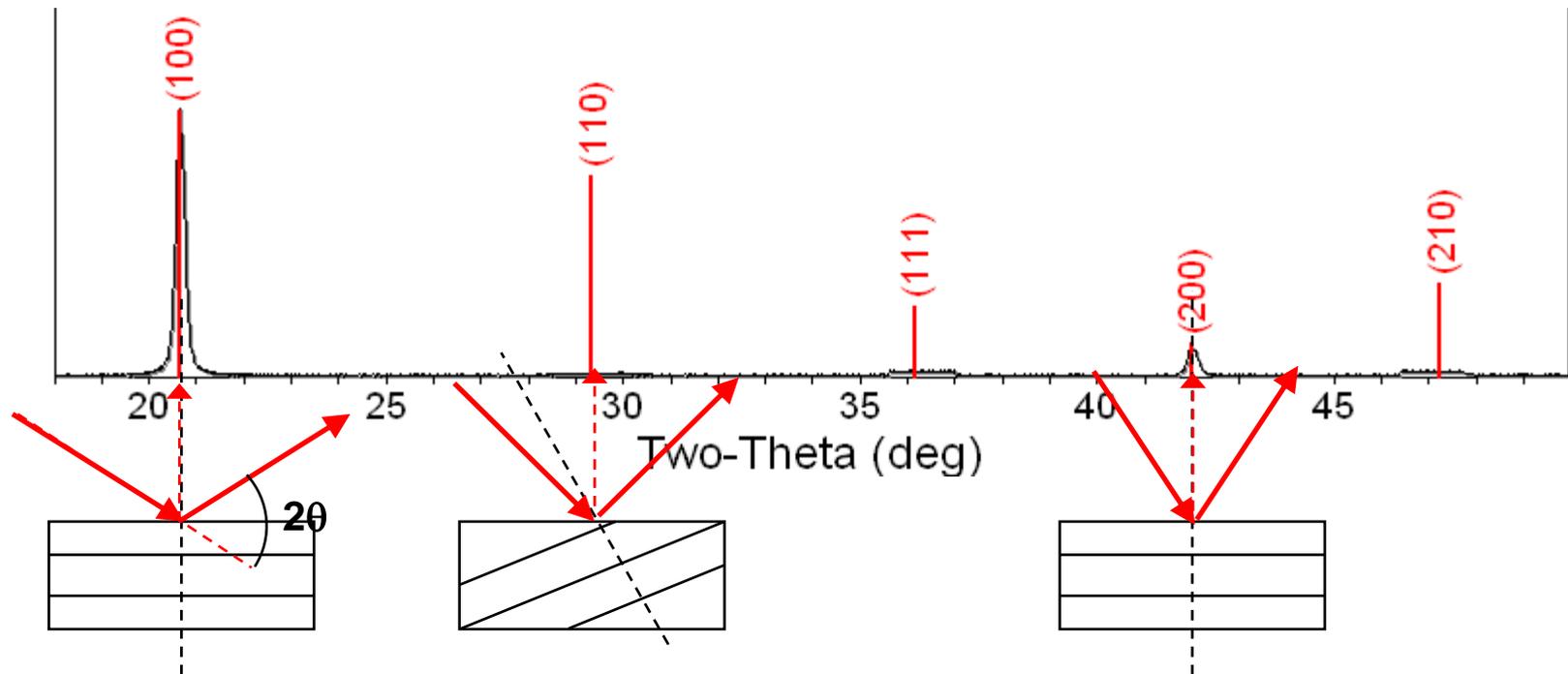
Pulverdiffraktometer verwenden meist die Bragg-Brentano-Anordnung



- Unter dem Einfallswinkel ω , versteht man den Winkel zwischen der Röntgenquelle und der Probe
- Der Beugungswinkel 2θ ist der Winkel zwischen dem Eingangsstrahl und dem Detektorwinkel
- Der Einfallswinkel ω ist immer $\frac{1}{2}$ des Detektorwinkels 2θ
- In einem $\theta:2\theta$ Instrument, z.B. Rigaku RU300, ist die Röhre ortsfest und die Probe rotiert mit der Rate $-\theta$ °/min und der Detektor mit der Rate 2θ °/min.

Beugung am Kristall

Beugung bzw. konstruktive Interferenz führt zu Reflexen bei best. Winkeln



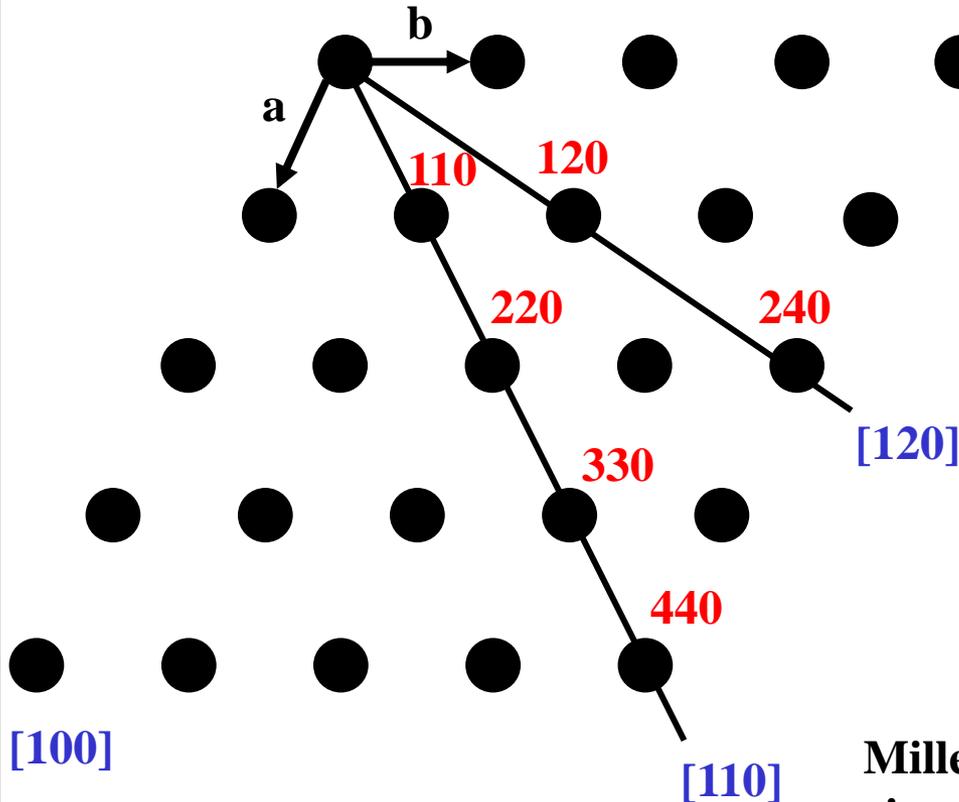
Bei 20.6° ist die Bragg-Gleichung für die (100) Netzebene erfüllt und produziert somit einen Reflex durch Beugung

Die (110) Netzebene würde einen Reflex bei 29.3° erzeugen. Allerdings ist der Winkel der Flächennormale nicht geeignet, um einen Reflex zu erzeugen, da sie nicht parallel zum einfallenden Strahl und senkrecht zum reflektierten Strahl ist. Es wird lediglich Hintergrund beobachtet, z.B. durch XRF

Die (200) liegt parallel zur (100) Ebene. Daher zeigt diese auch konstruktive Interferenz und zeigt den Beugungsreflex $d_{200} = \frac{1}{2} d_{100}$, bei 41.2°

Beugung am Kristall

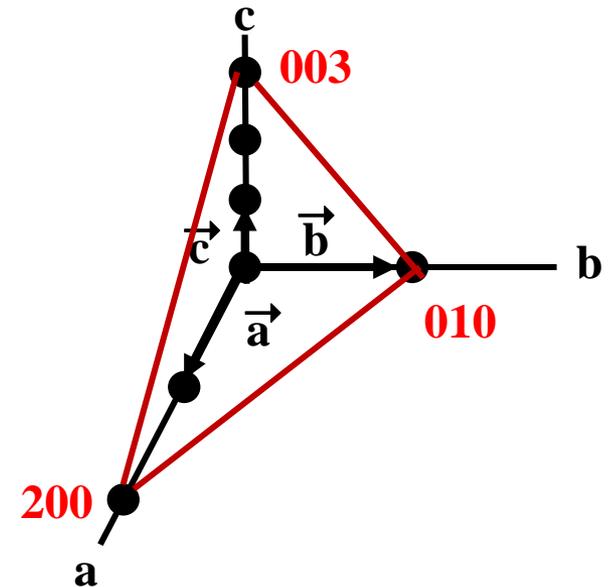
Die Bragg-Gleichung sagt nichts über die Orientierung der verschiedenen gebeugten Röntgenstrahlen zueinander und damit über die Struktur des Beugungsbildes aus!



[100]

[110]

Punkte und Richtungen im Kristall



a-Achse: $h = 1/2$

b-Achse: $k = 1/1$

c-Achse: $l = 1/3$

$\xrightarrow{\times 6}$

$h = 3$

$k = 6$

$l = 2$

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

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

Quadratische Bragg-Gleichung

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

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

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

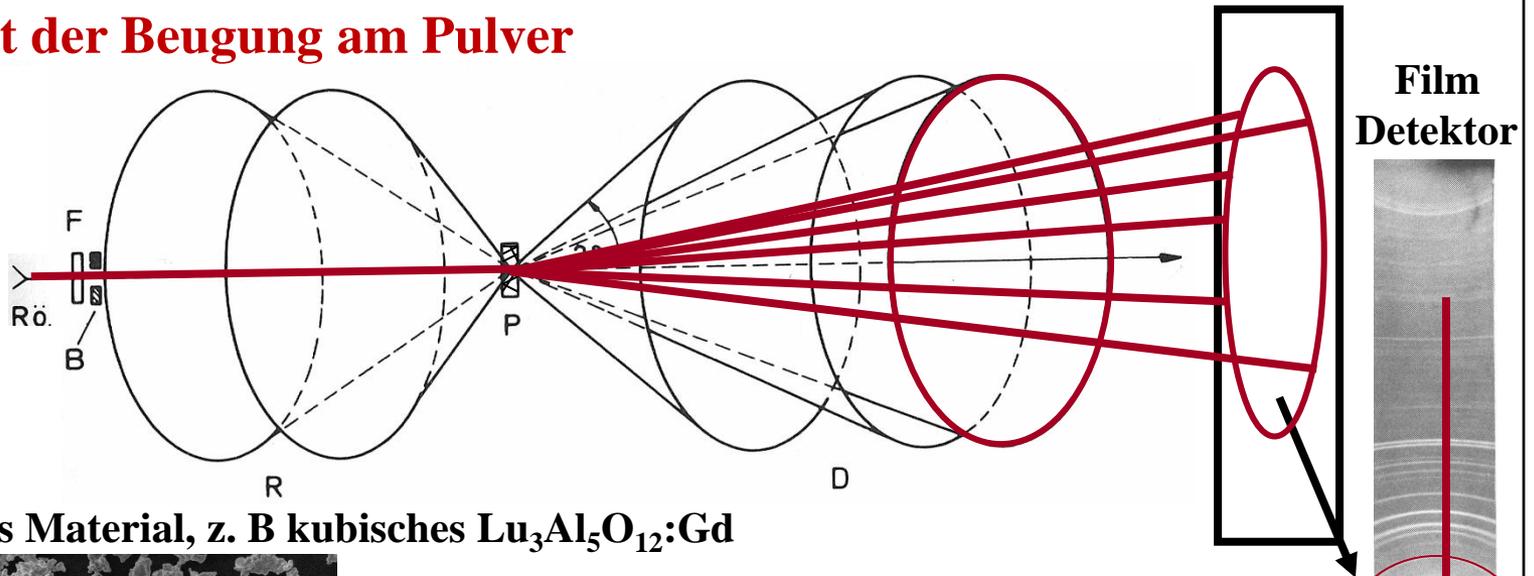
Beugungswinkel

Gitterparameter

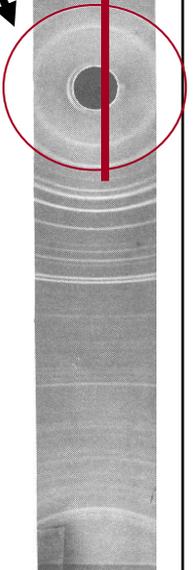
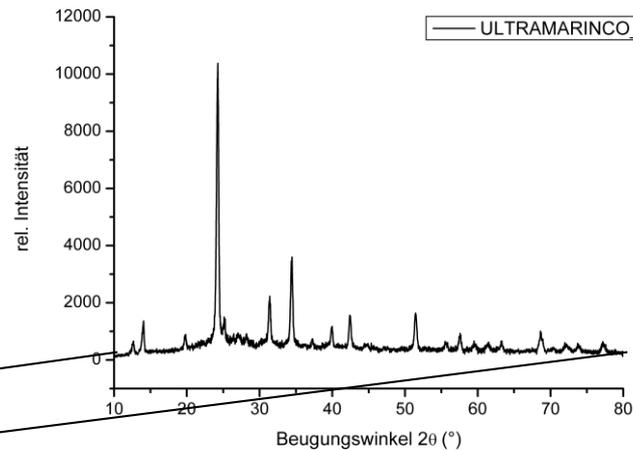
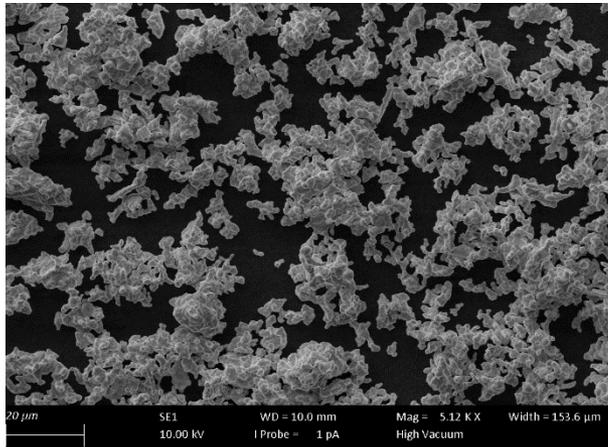
(h k l) Indizes

Beugung am Kristall

Das Resultat der Beugung am Pulver



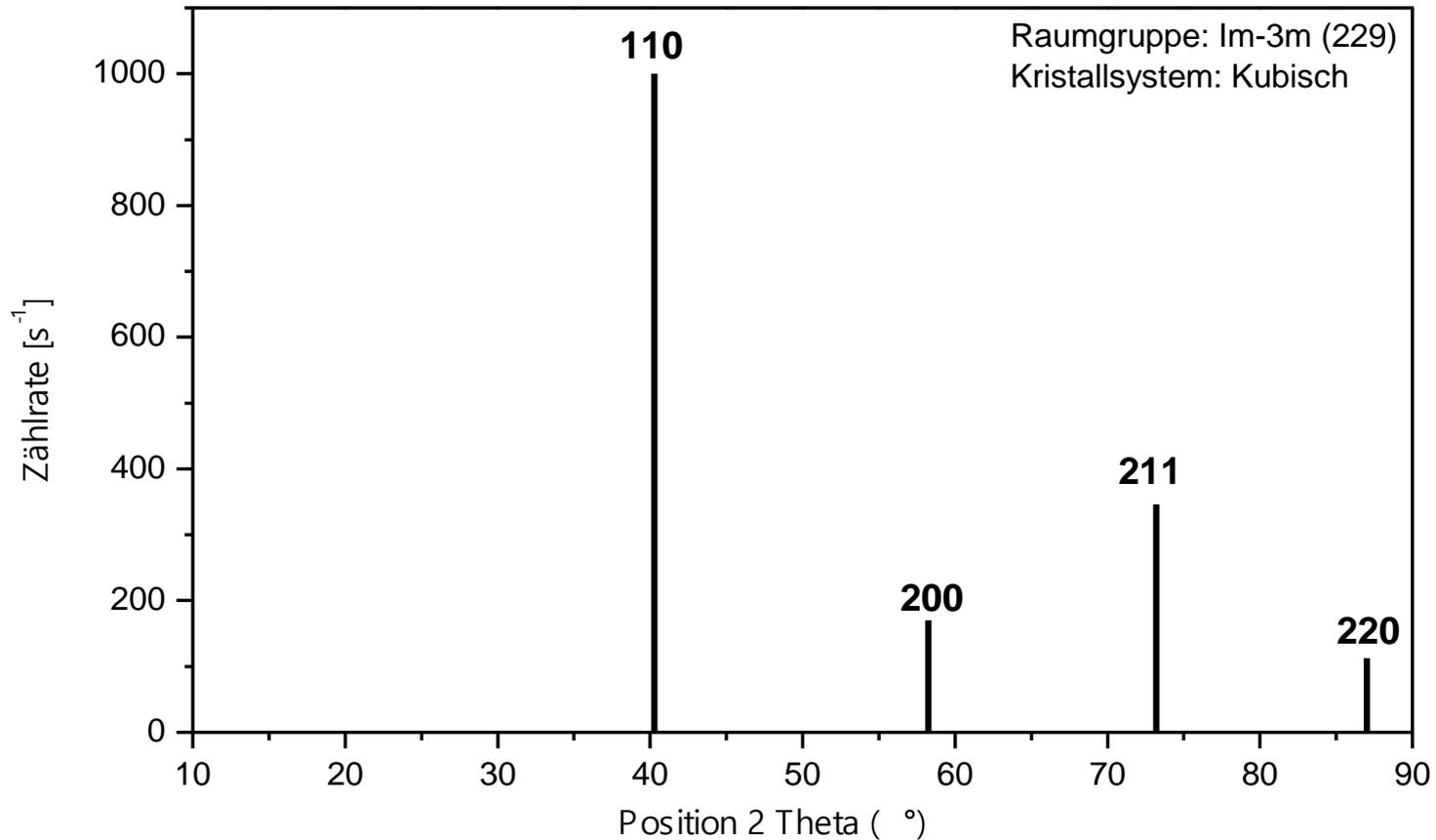
Polykristallines Material, z. B kubisches $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Gd}$



Scan entlang der Beugungskegel

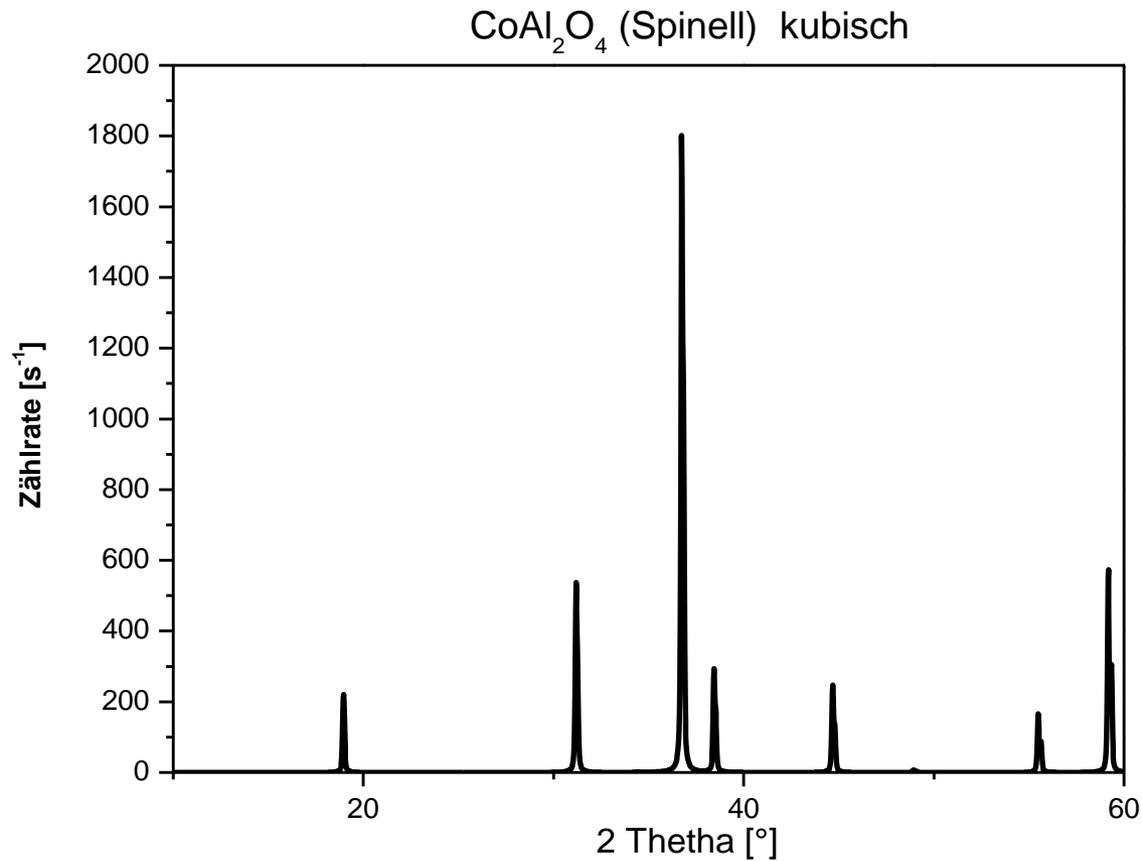
Beugung am Kristall

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



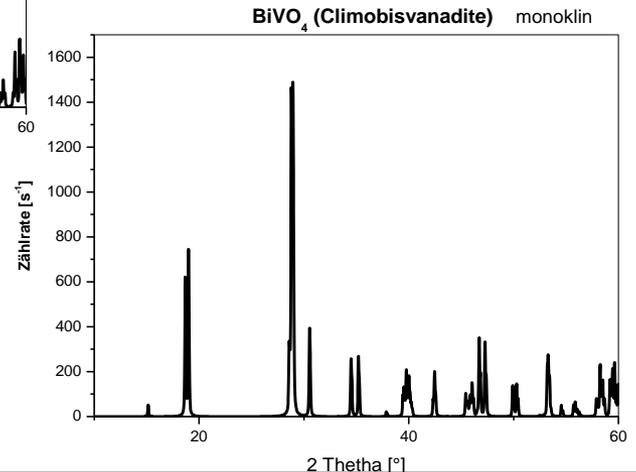
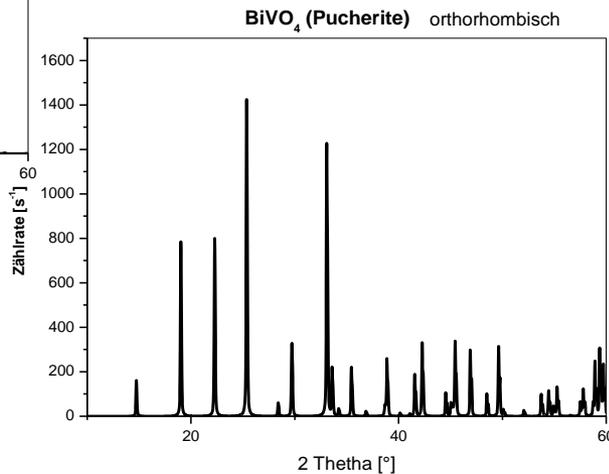
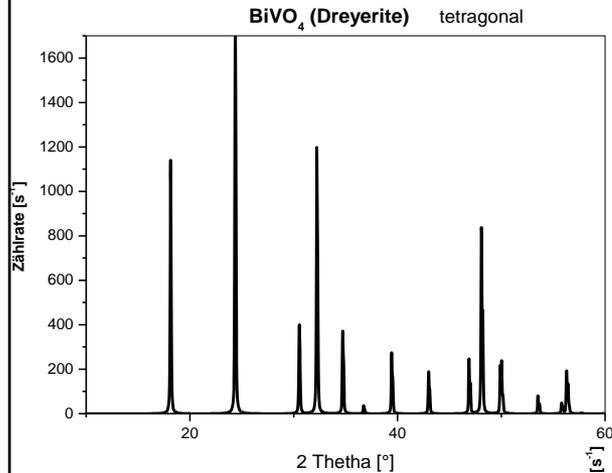
Beugung am Kristall

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



Beugung am Kristall

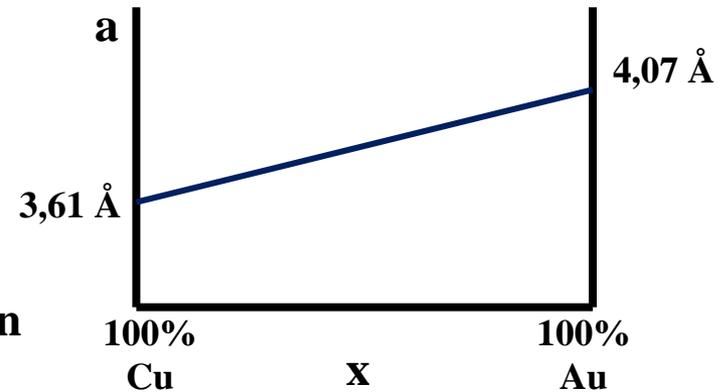
Beispiel: BiVO_4 (polymorph), Pigment niedriger Symmetrie



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, z. B. Cu-Au
- Bestimmung thermischer Expansionskoeffizienten
- Bestimmung von Zustandsdiagrammen
- Untersuchung von Phasenumwandlungen
- Bestimmung der Teilchengröße (Debye-Scherrer-Methode)



Röntgenpulverdiffraktometrie im Praktikum

Zu untersuchende Proben (Festkörperverbindungen)

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

Aufgaben

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

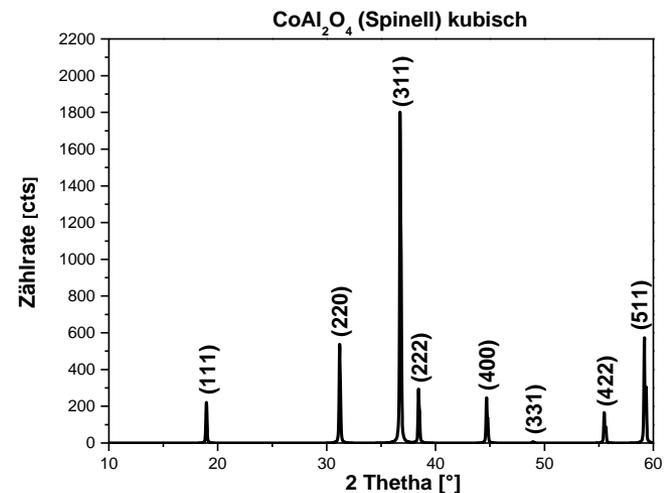
Röntgenpulverdiffraktometrie im Praktikum

Auswertung CoAl_2O_4 : Bestimmung der Gitterkonstanten

Raumgruppe: Fd-3m (#227)
Kristallsystem: Kubisch-flächenzentriert
Gitterkonstante: $a = 810,65 \text{ pm}$
Winkel: $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$
Dichte: $\rho = 4,41 \text{ g/cm}^3$

Reflexbedingungen für hkl: $h + k = 2n$ mit $n = \text{natürliche Zahl}$
 $h + l = 2n$
 $k + l = 2n$

Beobachtbare Reflexe (hkl-Werte):
(111), (220), (311), (222), (400), (331),
(422), (511), (440), ...



Röntgenpulverdiffraktometrie im Praktikum

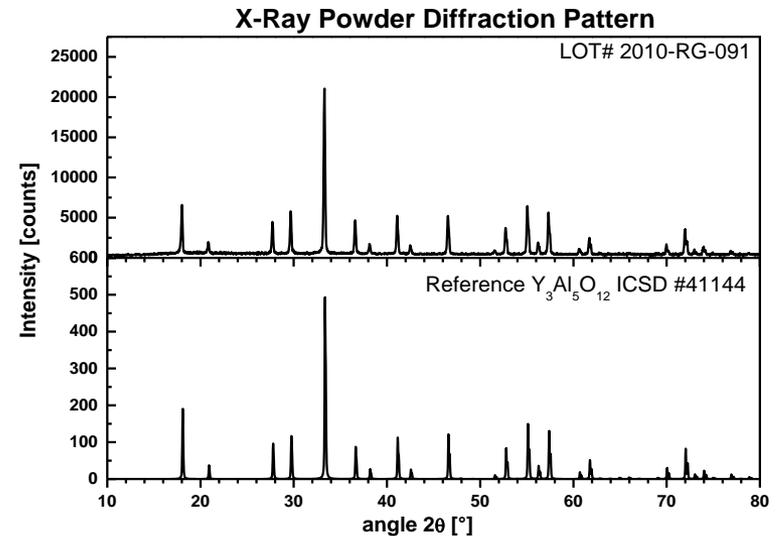
Auswertung $Y_3Al_5O_{12}$: Bestimmung der Gitterkonstanten

Raumgruppe:	Ia-3d (#230)
Kristallsystem:	Kubisch-innenzentriert
Gitterkonstante:	$a = 1200,4 \text{ pm}$
Winkel:	$\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$
Dichte:	$\rho = 4,56 \text{ g/cm}^3$

Reflexbedingung für hkl: $h + k + l = 2n$ mit $n \in \mathbb{Z}$

Beobachtbare Reflexe (hkl-Werte):

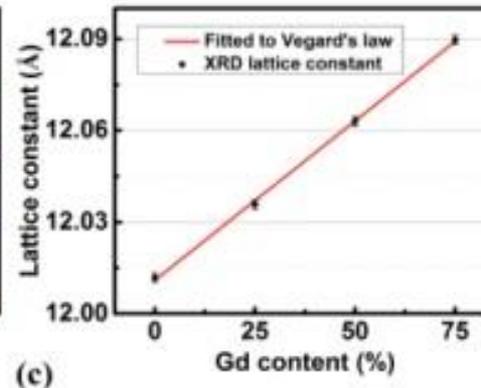
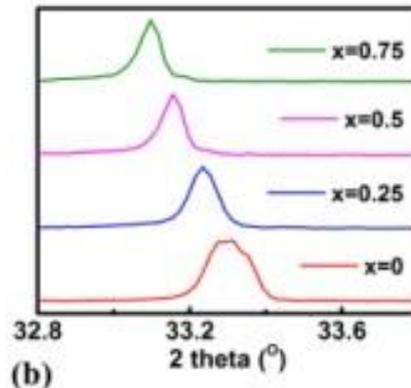
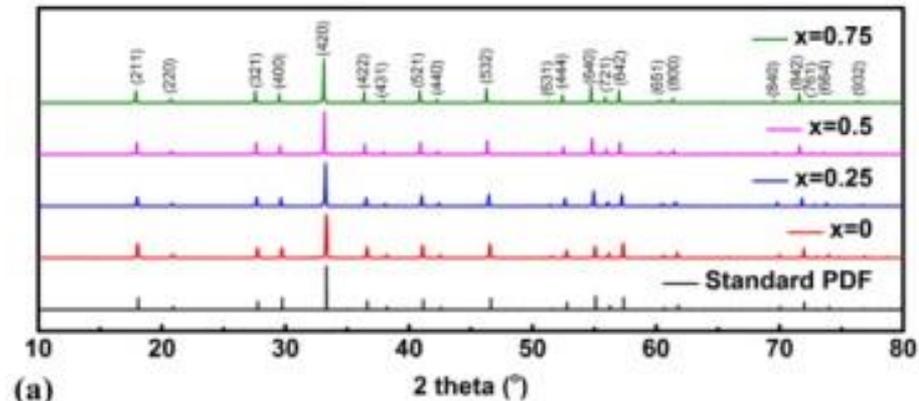
(211), (200), (321), (400), (420), (422),
(431), (521), (440), (532), (631), (444),
(640), (721), (642), (651), (800), (840),
(842), (761), (664), (932), ...



Röntgenpulverdiffraktometrie im Praktikum

Auswertung $Y_3Al_5O_{12}$: Mischkristallbildung mit Ce^{3+}

Die Substitution von Y^{3+} durch größere Lanthanoidkationen Ln^{3+} (mit $Ln = Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb$) führt zum Anstieg der Gitterkonstanten a und einer Verschiebung der Reflexe zu kleineren Beugungswinkeln

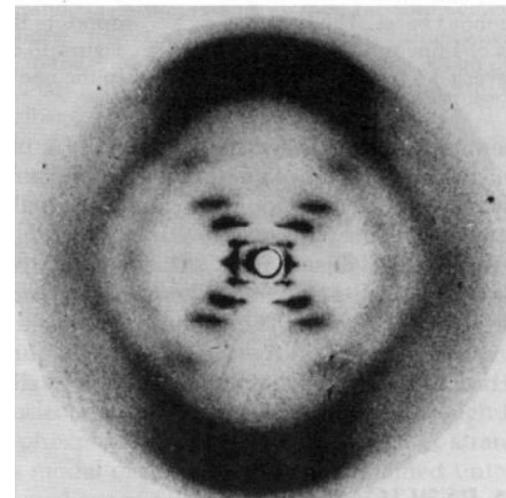


Röntgenpulverdiffraktometrie in der Biochemie

Auf dem Weg zur Lösung der DNA-Struktur

- **Rosalind Franklin: Physikochemikerin und Kristallographin hat als Erste B-DNA kristallisiert und “Röntgenphotographien” angefertigt**
- **Maurice Wilkins: Mitarbeiter von Rosalind Franklin**
- **James D. Watson & Francis Crick: Chemiker, welche die Informationen von Fotografie 51 mit “Molecular modeling” kombinierten, um die Struktur von DNA zu lösen (1953)**

Rosalind Franklin



Lit.: James D. Watson, Die Doppelhelix, Rowohlt, 1969

Foto 51: Röntgenbeugungsbild, welches Watson & Crick ermöglichte, die DNA-Struktur zu lösen

Röntgenpulverdiffraktometrie in der Biochemie

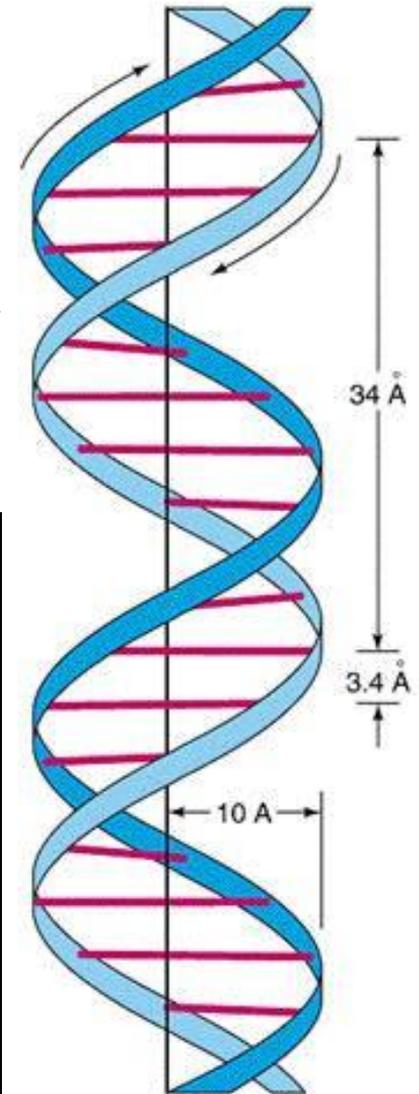
Auf dem Weg zur Lösung der DNA-Struktur

Informationen aus Foto 51

- Doppel-Helix
- Radius: $10 \text{ \AA} = 1 \text{ nm}$
- Distanz zwischen den Nukleobasen: $3,4 \text{ \AA} = 0,34 \text{ nm}$
- Ganghöhe: $34 \text{ \AA} = 3,4 \text{ nm}$

Kombination der Daten aus dem Röntgenbeugungsbild mit anderen Erkenntnissen

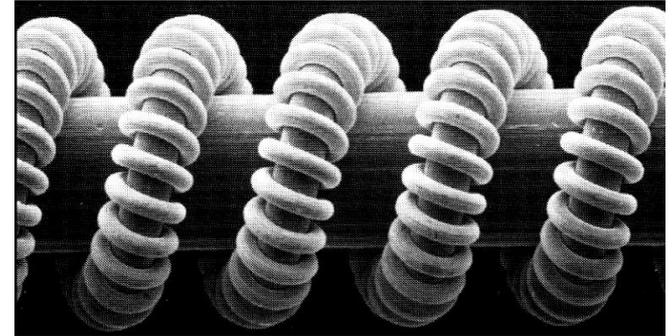
- DNA enthält Desoxyribose, Phosphat PO_4^{3-} und 4 Nukleotide (A, C, G, T)
- Chargaff's Regel
 $\%A = \%T$
 $\%G = \%C$
- "Molecular Modeling"



Exkurs: Helices

In Natur und Technik

- **Biologie:** A, B und Z-DNA, RNA sowie Proteine (α -Helix, π -Helix, Kollagen etc.)
- **Chemie:** Calciumacetathemihydrat → Triple-Helix wie in Kollagen
- **Lichttechnik:** Helikale Wolframwendeln in (Halogen)Glüh- und Gasentladungslampen
- **Astronomie:** Helikale Gasströme (Jets) aus Galaxienkernen
- **Kosmologie:** Rotierende helikale Filamente zwischen Galaxienhaufen, welche aus Millionen von Galaxien bestehen und Hunderte von Millionen Lichtjahren ausgedehnt sind.....



Lit.: Nature Astronomy 5 (2021) 839-845