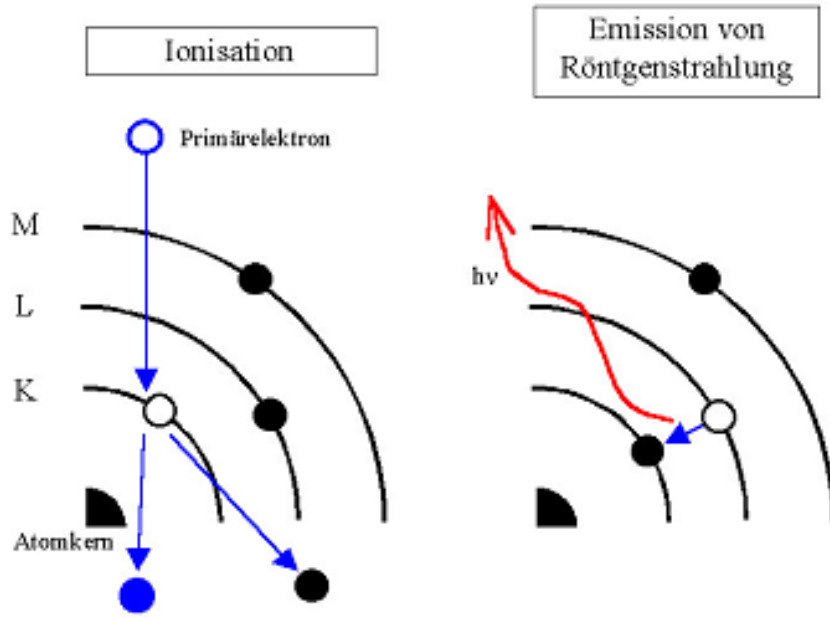


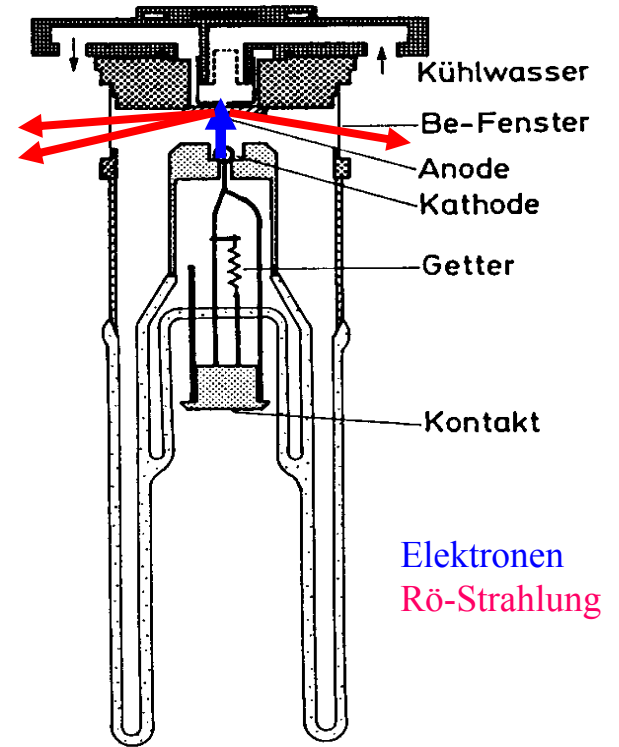
RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (XRD)  
und  
RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE  
(XRPD)

Strukturbestimmung mittels Röntgenstrahlen  
Ortslagenbestimmung von Atomen  
Kristall- bzw. Röntgenstrukturanalyse  
Fingerprint, Substanzidentifizierung  
Phasenanalyse, Phasenübergänge

# Erzeugung von Röntgenstrahlen mit Röntgenröhren



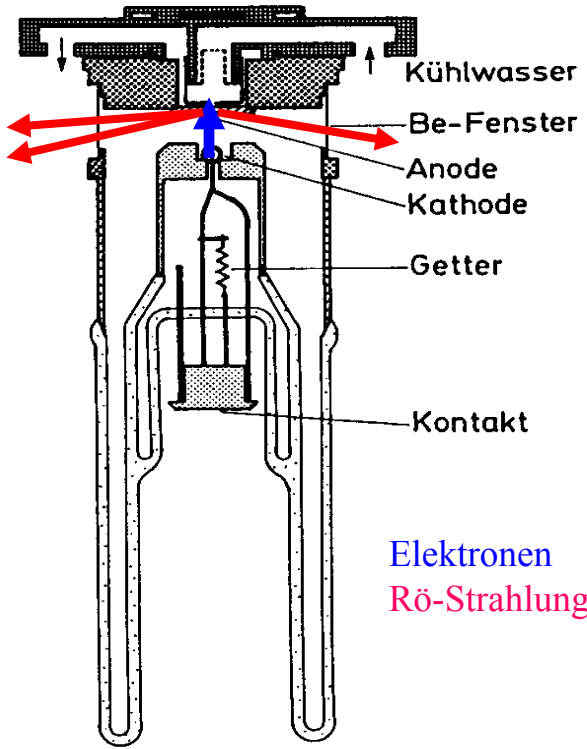
Ionisation mit schnellen Elektronen  
→ Emission von Röntgenstrahlen



Röntgenröhre

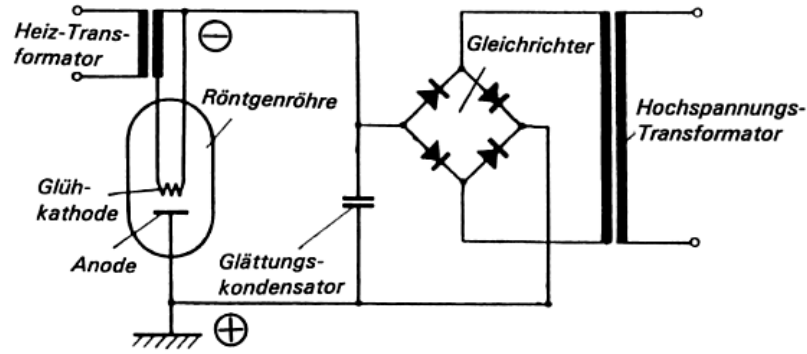
Anode aus z.B. Cr, Cu, Mo)

# Erzeugung von Röntgenstrahlen mit Röntgenröhren

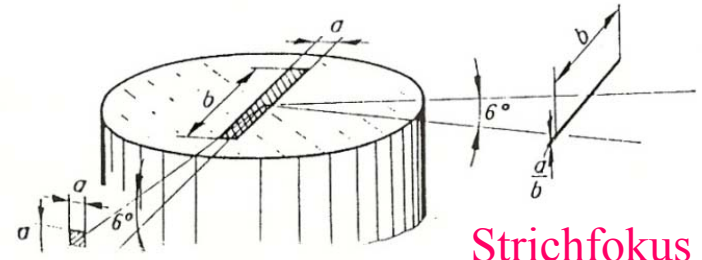


Röntgenröhre

Anode aus z.B. Cr, Cu, Mo)



: Schaltschema eines Röntgengenerators (nach Jost, 1975).



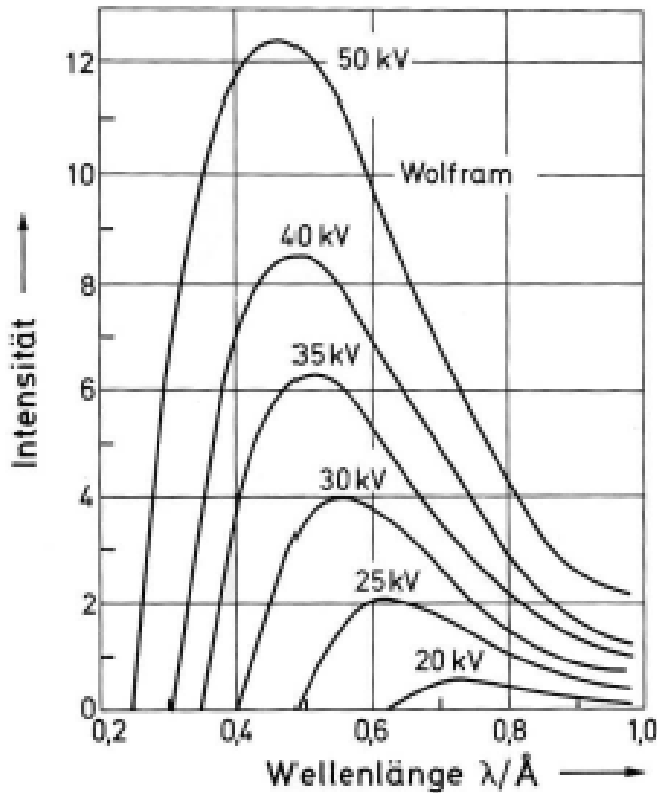
Punktfokus

Strichfokus

Röntgenröhre

Schaltung, Anode, Fokus

# Brems- und Emissionsspektren von Röntgenröhren

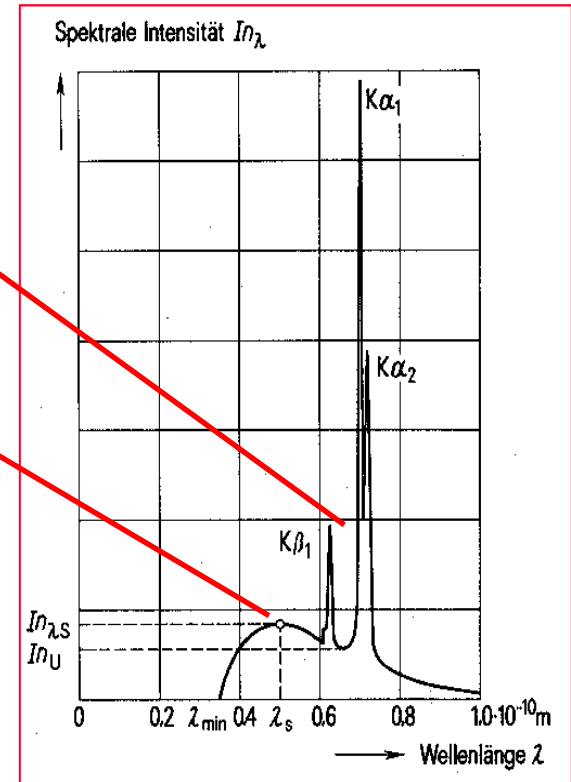


Bremsspektren (W)

$$\lambda_{\text{Min}} [\text{\AA}] = 12.4/V [\text{kV}], \lambda_{\text{Max}} \approx 1.5 \cdot \lambda_{\text{Min}}$$

**Charakteristische  
Strahlung  
(Linienspektrum)**

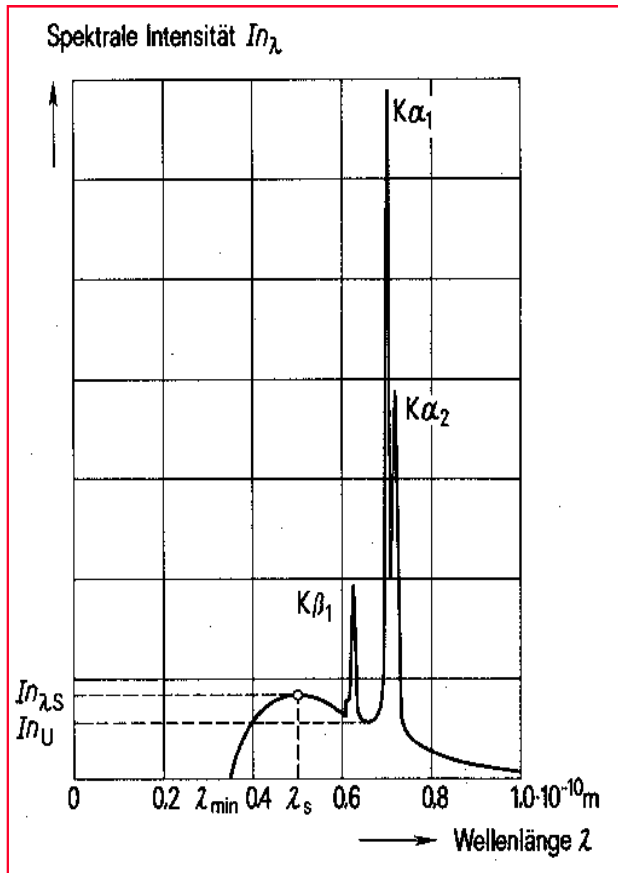
**Bremsstrahlung  
(kontinuierliches  
Spektrum)**



Brems- und Emissionsspektren (Mo)

$$\nu_{K\alpha} \sim Z^2 \text{ (Henry Moseley, 1913)}$$

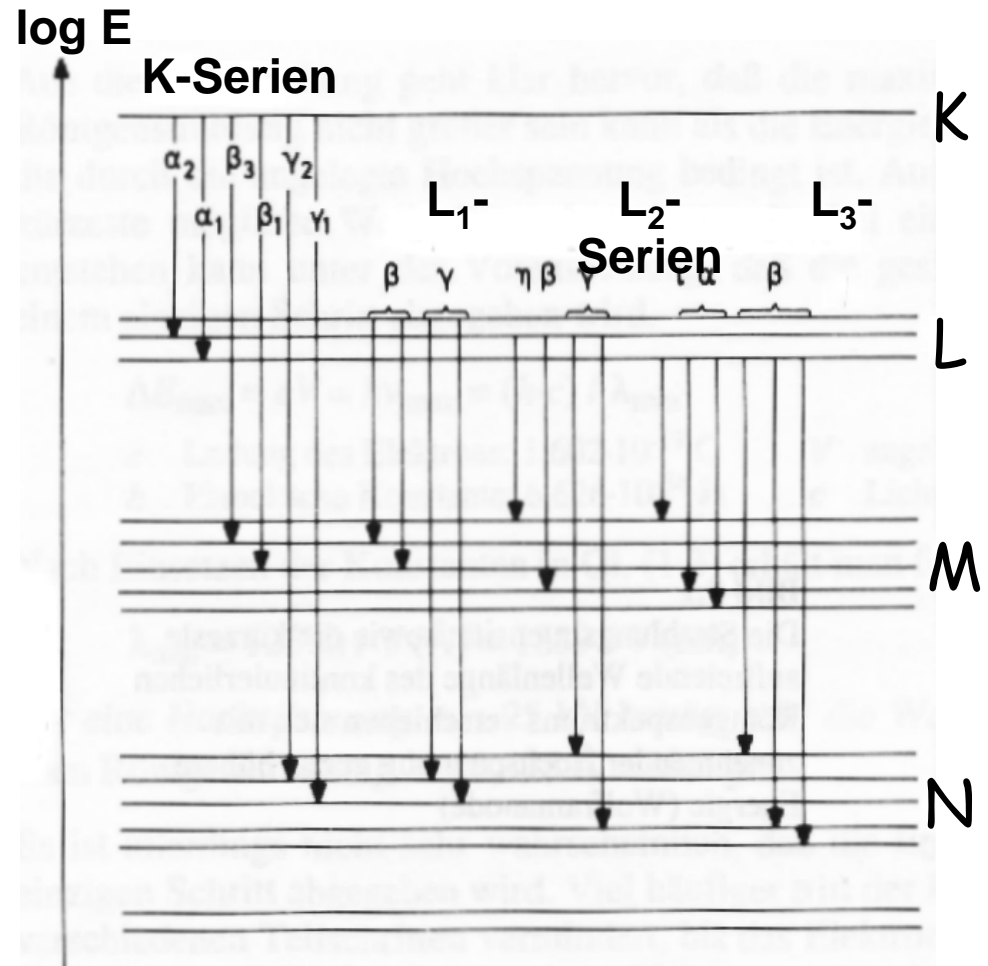
# Emissionsspektrum einer Röntgenröhre



Brems-/Emissionsspektrum

$$\nu_{K\alpha} \sim Z^2 \text{ (Henry Moseley, 1913)}$$

$$\lambda_{\text{Min}} [\text{\AA}] = 12.4/V [\text{kV}], \lambda_{\text{Max}} \approx 1.5 \cdot \lambda_{\text{Min}}$$



Termschema (**Auswahlregeln**:  $2n-1$  Zustände,

$$1 \leq n \leq 7, 0 \leq l \leq n-1, \Delta l = \pm 1, -1 \leq m_l \leq +1, \Delta m_l = 0, \pm 1$$

# Wellenlängen verschiedener Röntgenröhren

Wellenlängen der wichtigsten K-Serien in Å \*

Atom Nr.	Element	K $\alpha$	K $\alpha_1$	K $\alpha_2$	K $\beta$
24	Chrom	2,29092	2,28962	2,29351	2,08480
26	Eisen	1,93728	1,93597	1,93991	1,75653
27	Kobalt	1,79021	1,78892	1,79278	1,62075
28	Nickel	1,65912	1,65784	1,66169	1,50010
29	Kupfer	1,54178	1,54051	1,54433	1,39217
42	Molybdän	0,71069	0,70926	0,71354	0,63225
47	Silber	0,56083	0,55936	0,56378	0,49701
74	Wolfram	0,21060	0,20899	0,21381	0,18436

\* 1 Å = 10<sup>-10</sup> m. Früher wurden Wellenlängen auch in X-Einheiten angegeben:

1000 X = 1KX = 1,00202 Å = 100,202 pm.

# Strahlenschutz und Einheiten in der Röntgenographie

Aktivität:	Becquerel (Bq)	1 Bq = 1/s	früher Curie (Ci): 1 Ci = $3,7 \times 10^{10}$ Bq
Ionendosis	(C/kg):		früher Röntgen (R): 1 R = $2,6 \times 10^{-4}$ C/kg )
Energiedosis:	Gray (Gy)	1 Gy = 1 J/kg	früher Rad (rd): 1 rd = 0,01 Gy
Äquivalentdosis:	Sievert (Sv)	1 Sv = 1 J/kg	früher Rem (rem): 1 rem = 0,01 Sv

- Aktivität: 1 Ci ist die Zerfallsrate von 1 g  $^{226}\text{Ra}$  (historisch zu Ehren von Marie Curie).
- Ionendosis: streng physikalisch bezogen auf Erzeugung von Ionen in Luft.
- Energiedosis: die pro Masseinheit des Körpers absorbierte Strahlungsenergie.
- Äquivalentdosis: Maß für die Schädlichkeit einer Strahlung (Wirkungsfaktor · Energiedosis).  
Wirkungsfaktoren: 1 für Röntgenstrahlung bis 20 für  $\alpha$ -Strahlen.
- Natürliche Strahlenbelastung:  $\sim 2,5$  mSv/Jahr (kosmisch  $\sim 1$  mSv, terrestrisch  $\sim 1$  mSv, sonstige  $\sim 0,5$  mSv), das im Körper des Menschen enthaltene  $^{40}\text{K}$  liefert z.B.  $\sim 4500$  Bq ( $\sim 0,18$  mSv/Jahr).
- Medizinische Strahlenbelastung:  $\sim 1,5$  mSv/Jahr (z.B. Magen/Darm-Untersuchung  $\sim 160$  mSv).
- Sonstige Strahlenbelastung (Technik, Atombomben, Atommeiler etc.):  $\sim 0,01$ - $0,03$  mSv/Jahr.
- 20 mSv wurden als Ganzkörper-Jahresgrenzdosen für strahlenexponierte Personen festgelegt.
- 400 mSv pro Jahr gelten als gerade noch nicht gesundheitsschädlich. Ab 2-10 Sv treten schwere gesundheitliche Schäden auf. Dosen von 10-15 Sv sind zu 90-100 % tödlich, Dosen  $> 50$  Sv zu 100 % innerhalb von 1 Stunde bis 2 Tagen.

Literatur: Hans Kiefer, Winfried Koelzer: Strahlen und Strahlenschutz, Springer-Verlag

Internet: [www.bfs.de](http://www.bfs.de) (Bundesamt für Strahlenschutz)

# Strahlenschutz erfordert Abschirmung



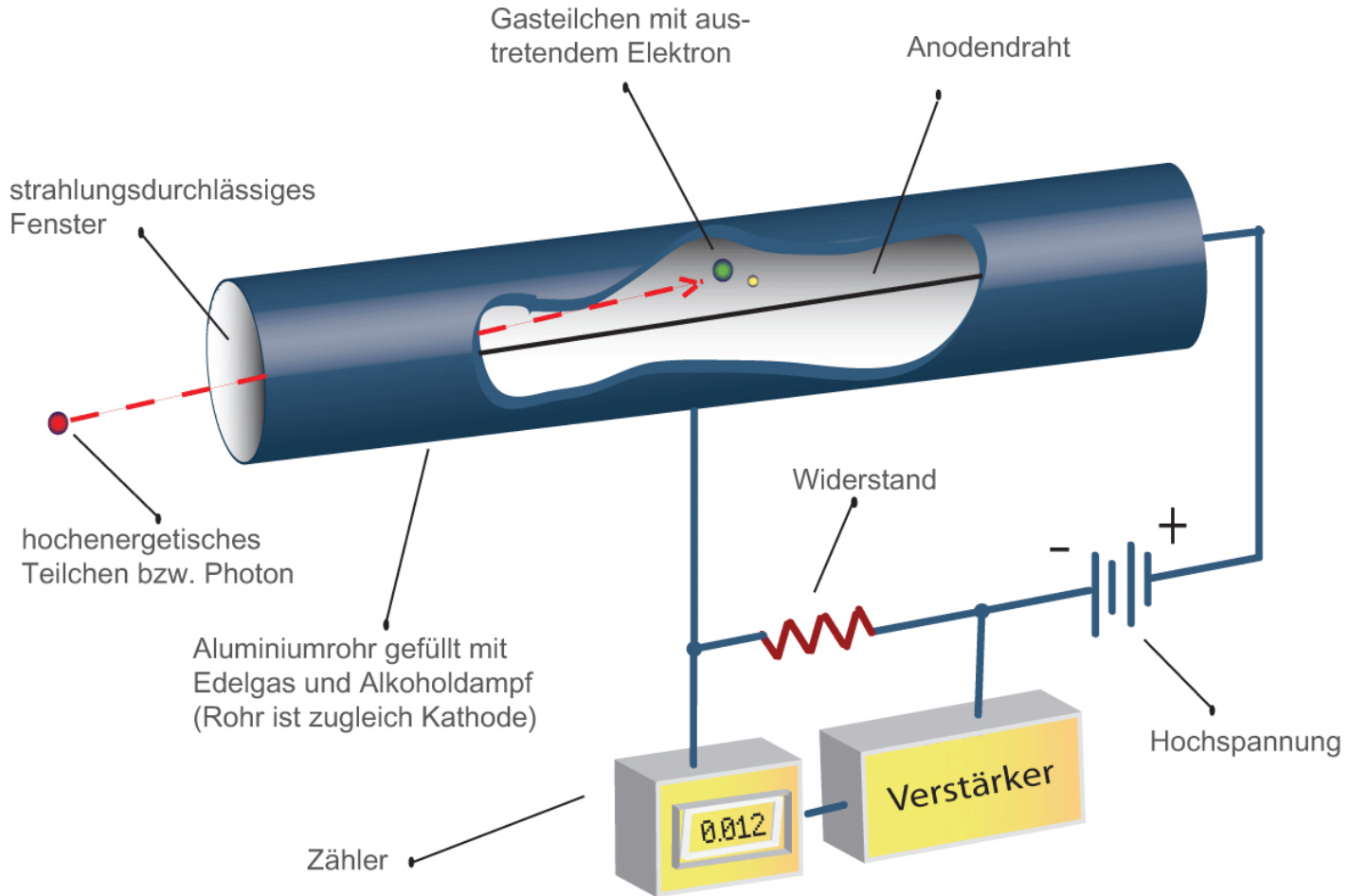
Röntgenröhre



Röhre mit Röhrenhaube



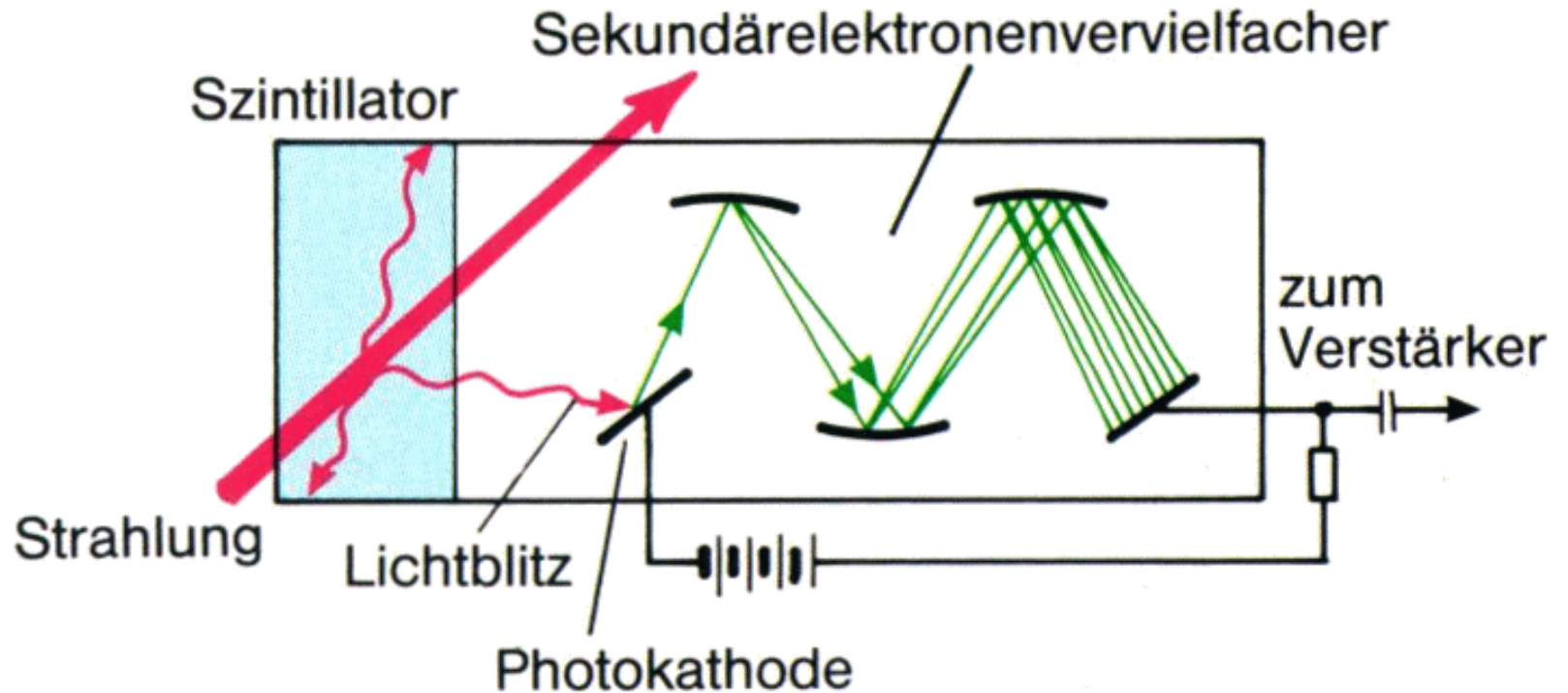
# Röntgendetektoren



Klassischer Detektor: Geiger-Müller Zähler

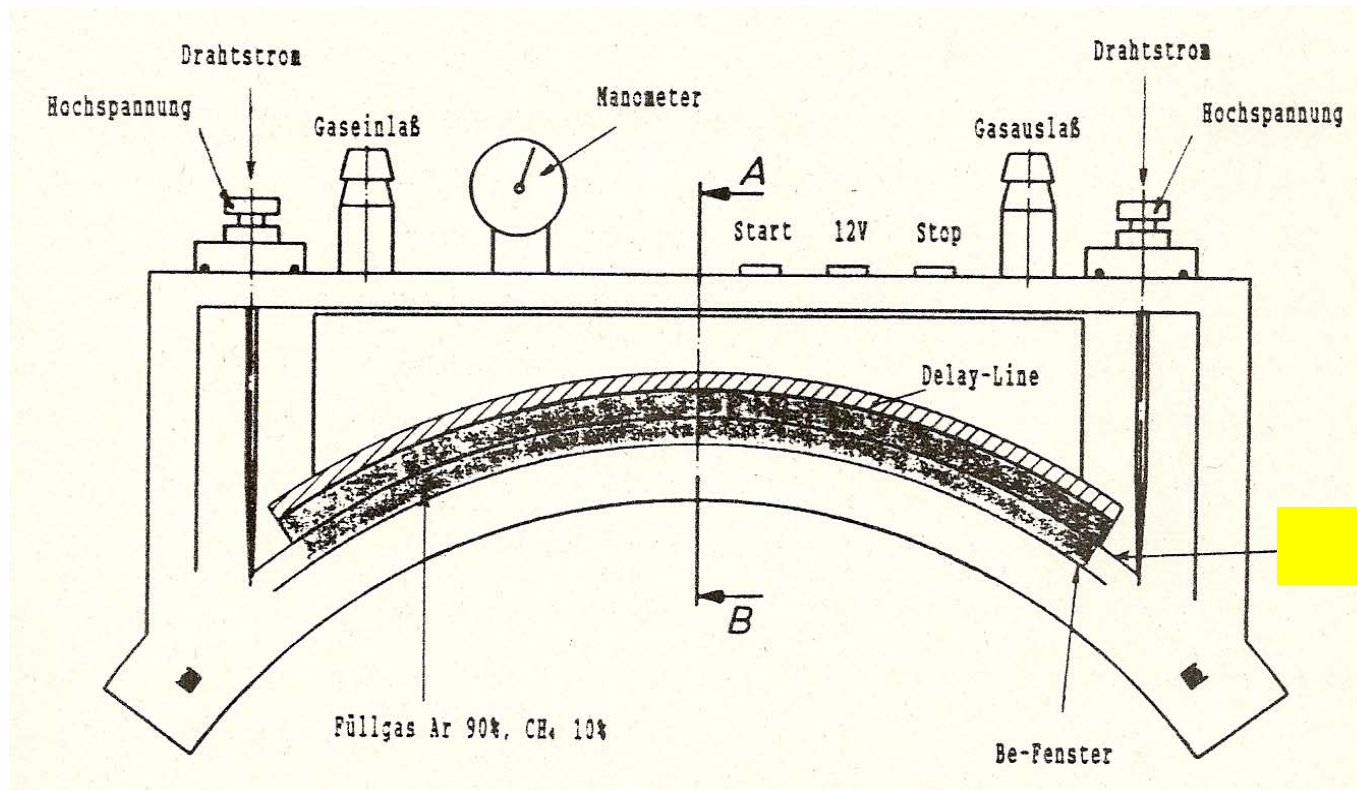
# Röntgendetektoren

## Szintillationszähler



Moderner Detektor: Szintillationszähler

# Röntgendetektoren



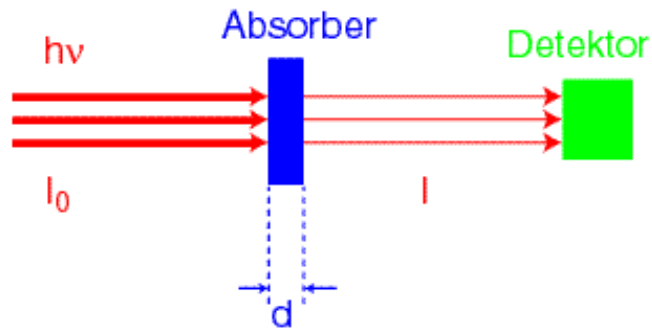
Zähldraht

Moderner orts-empfindlicher Detektor

Ein- oder zweidimensionale Erfassung des Winkels oder Ortes,  
unter dem die Röntgenstrahlen gebeugt werden

# Absorption von Röntgenstrahlung

- Abschwächung durch Absorber



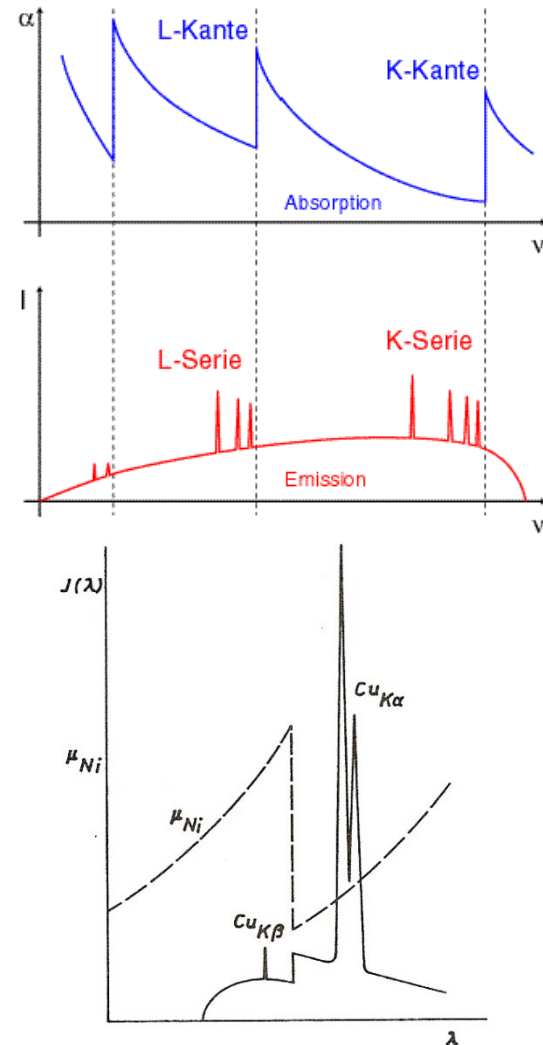
$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha d}$$

- Absorptionskoeffizient  $\alpha$
- Halbwertsdicke

$$d_{\frac{1}{2}} = \alpha^{-1} \cdot \ln(2)$$

Absorption von Röntgenstrahlung

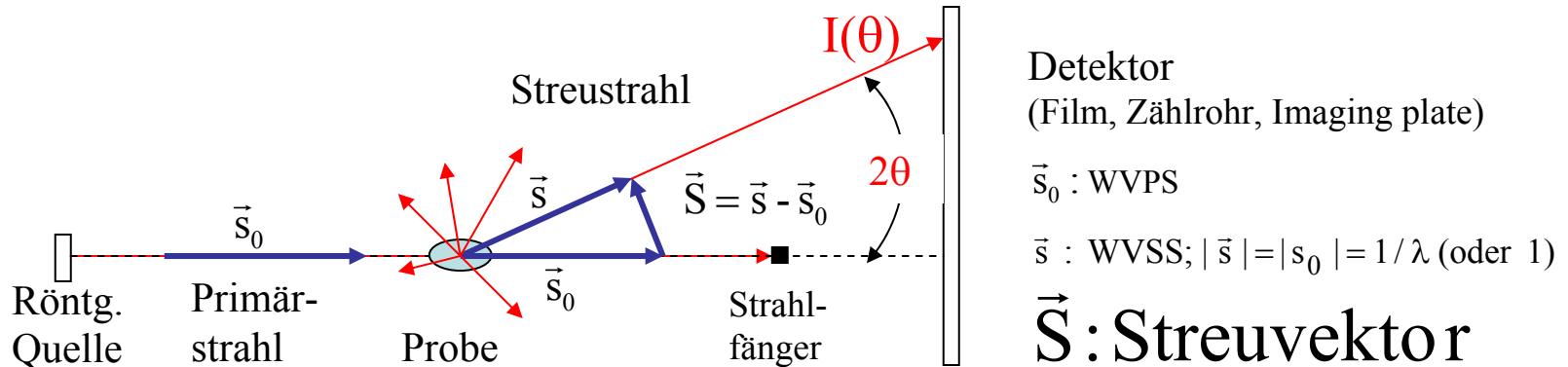
- Spektrum: Absorptionskanten



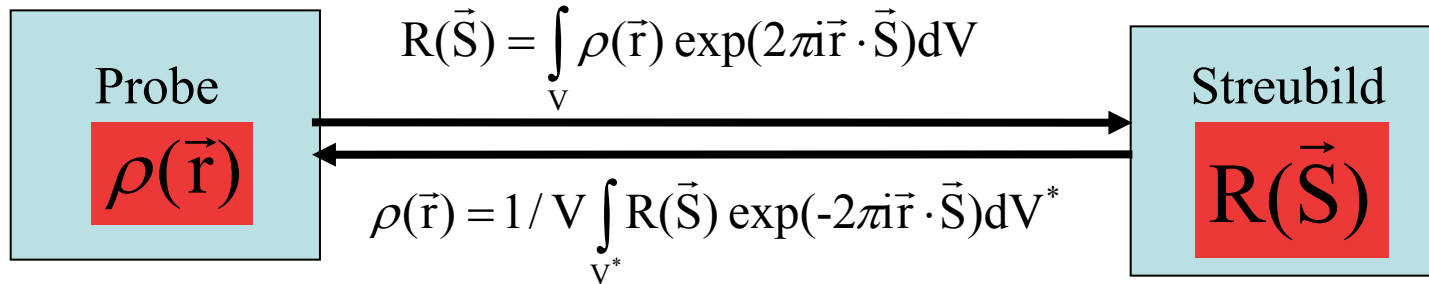
Filterwirkung einer Ni-Folie für Cu- $K_\alpha$  Strahlung (Monochromatisierung)

# Streuung von Röntgenstrahlen

(Gas, Flüssigkeit, Glas, Kristallpulver, Einkristall)



Beugungsbild  $\equiv$  Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung

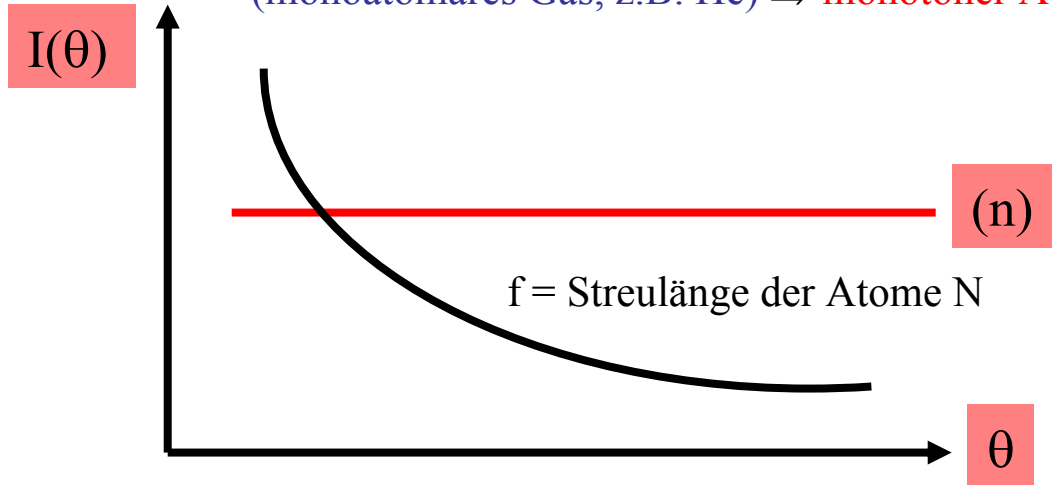


$V$  : Probenvolumen      $\vec{r}$  : Raumvektor      $R$  : Streuamplitude

$\vec{S}$  : Streuvektor = Vektor im Fourier- (Impuls-) Raum,  $|R(\vec{S})|^2 \approx I_{hkl}$

# Streuung an einer amorphen Probe

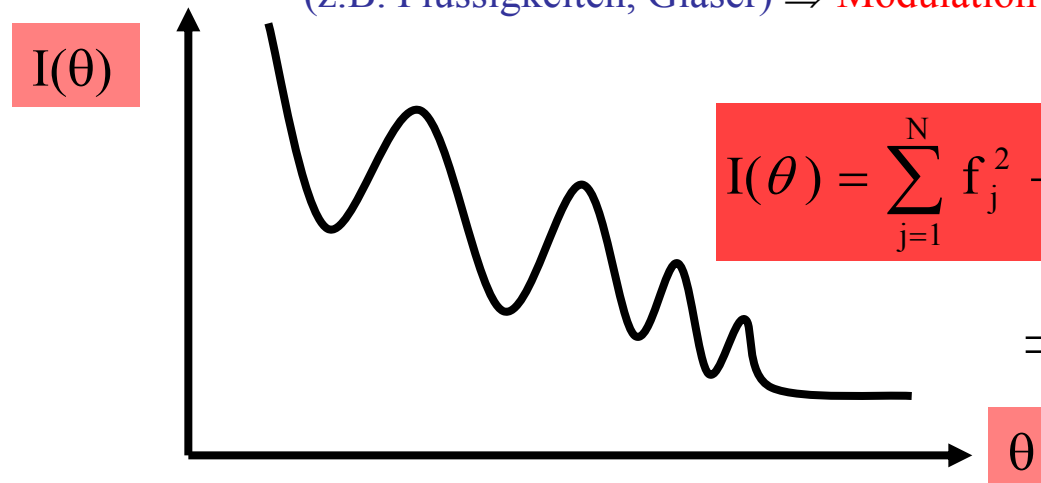
keine Fernordnung, keine Nahordnung  
(monoatomares Gas, z.B. He)  $\Rightarrow$  **monotoner Abfall**



$$I(\theta) = N \cdot f^2$$

$\Rightarrow$  ???

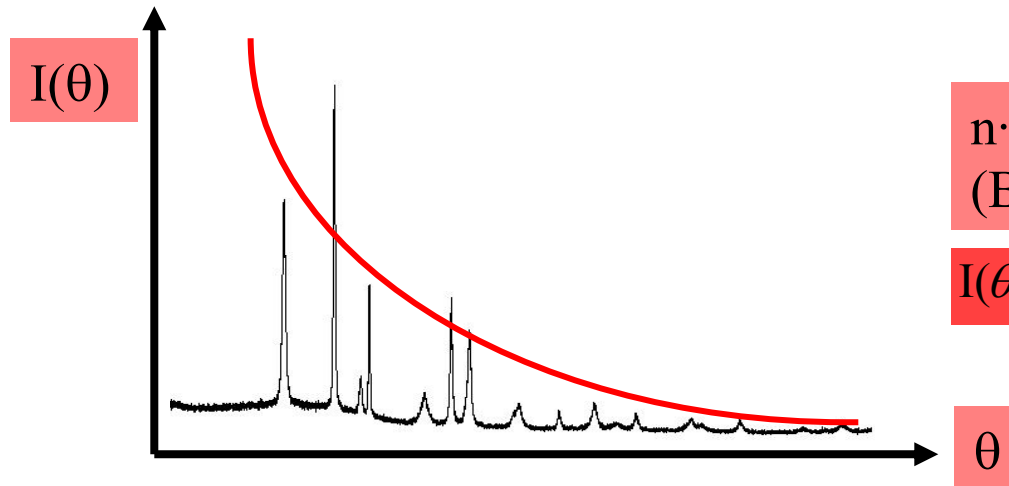
keine Fernordnung, aber Nahordnung  
(z.B. Flüssigkeiten, Gläser)  $\Rightarrow$  **Modulation**



$$I(\theta) = \sum_{j=1}^N f_j^2 + 2 \sum_{j>} \sum_i f_j f_i \cos [\pi (\vec{r}_j - \vec{r}_i) \vec{S}]$$

$\Rightarrow$  radiale Verteilungsfunktion

# Streuung an einer kristallinen Probe



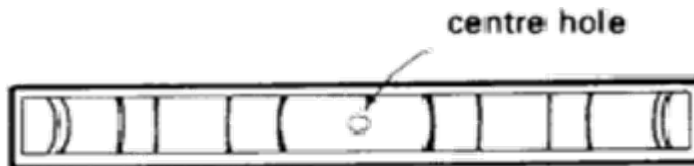
$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta$$

(Bragg-Gleichung)

$$I(\theta) = f(f_j, \vec{r}_j)$$

Kristallpulver

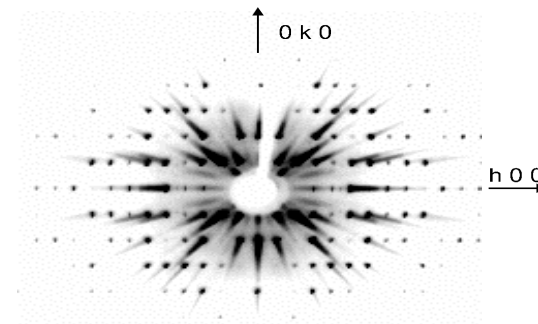
Orientierung statistisch,  $\lambda$  fest  
 $\Rightarrow$  Interferenzkegel



Debye-Scherrer-Diagramm

Einkristall

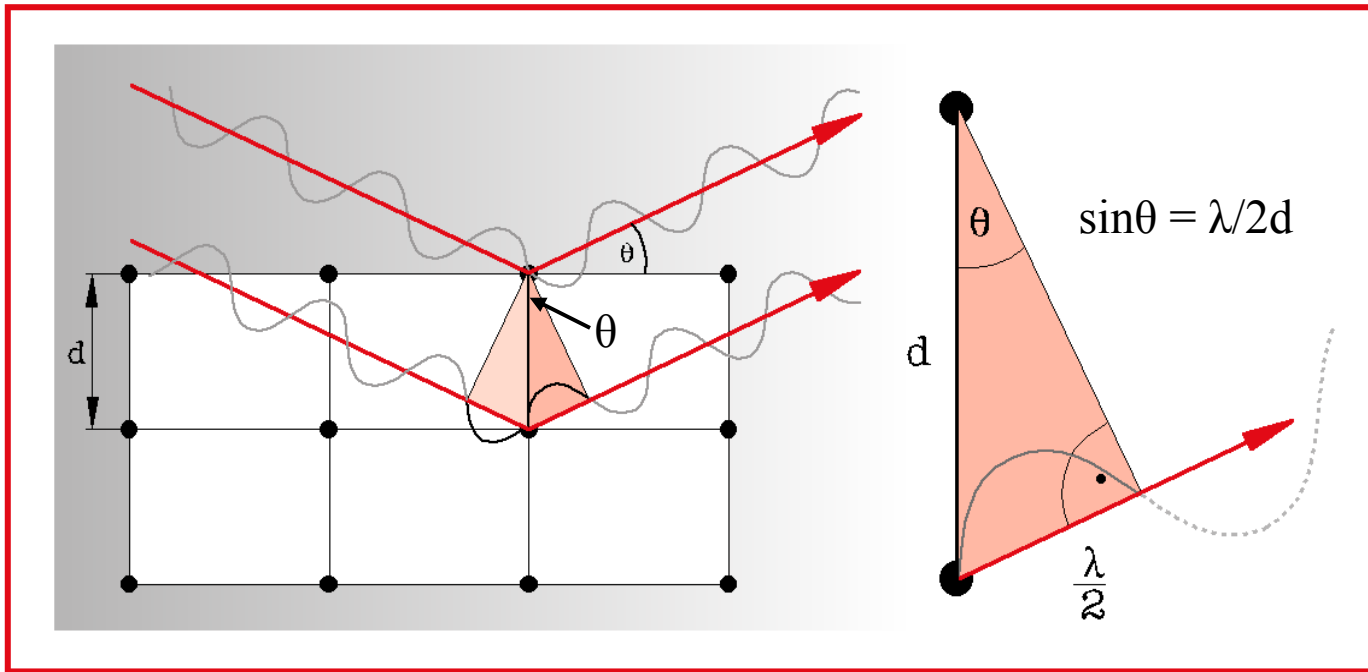
Orientierung oder  $\lambda$  variabel  
 $\Rightarrow$  Interferenzpunkte (Reflexe)



Präzessions-Diagramm

# RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (XRD)

Die von einem Kristall gestreute Röntgenstrahlung wird nur für die Strahlen nicht vollständig ausgelöscht, die „in Phase“ sind also eine Phasendifferenz von genau  $n \cdot \lambda$  aufweisen → **positive Interferenz**.

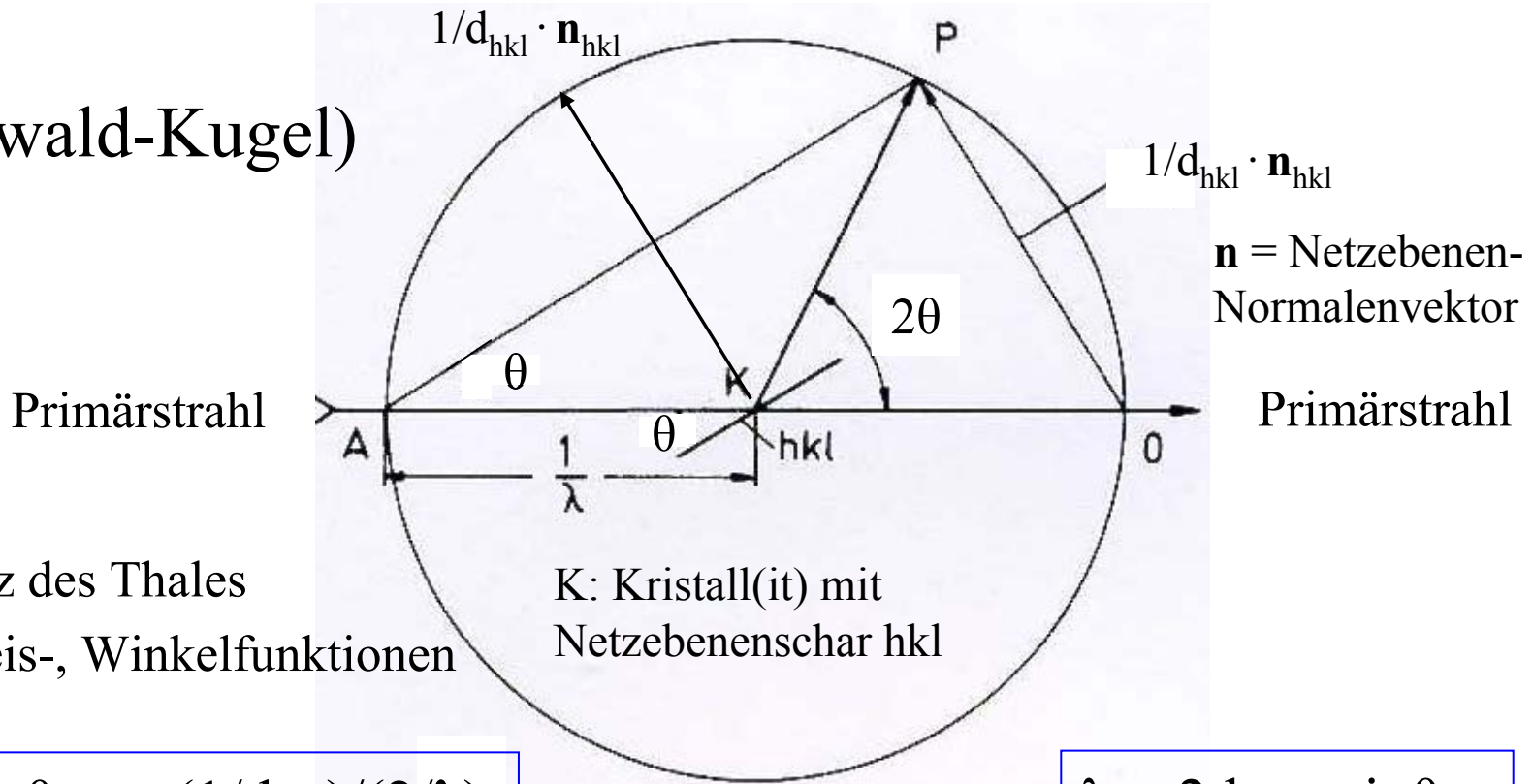


→ Reflexion von Röntgenstrahlen an den Netzebenen der Kristalle mit Interferenzbedingung  $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$  bzw.  $\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl}$  (Bragg-Gleichung)



# RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (XRD)

(Ewald-Kugel)



Satz des Thales  
Kreis-, Winkelfunktionen

$$\sin\theta_{hkl} = (1/d_{hkl})/(2/\lambda)$$

**Bragg-Gleichung**

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl}$$

Der Kristall bzw. Kristallit eines Pulvers befindet sich im Mittelpunkt einer (gedachten) Kugel mit dem Radius  $1/\lambda$  und werde entlang einer Mittelpunktsgeraden dieser Kugel von einem Röntgenstrahl mit der Wellenlänge  $\lambda$  getroffen.

# RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (XRD)

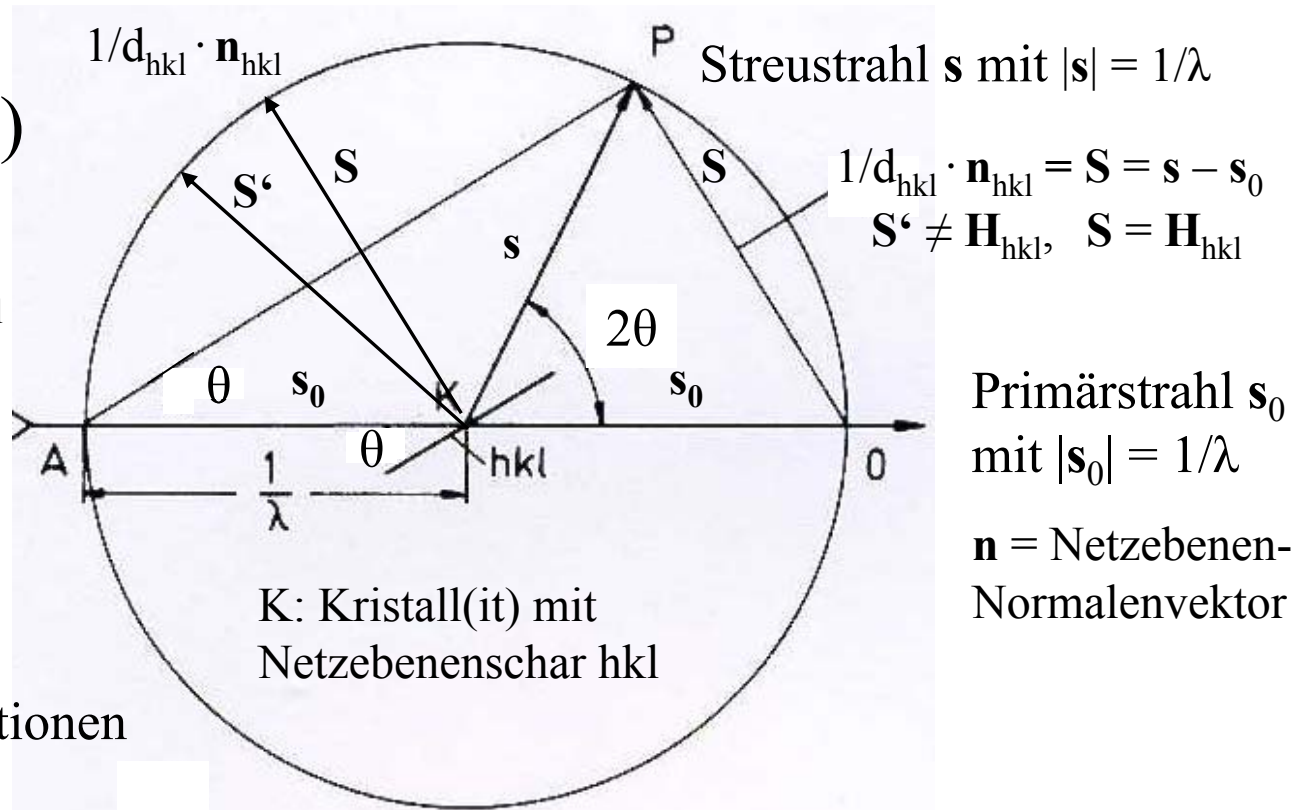
(Ewald-Kugel)

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl}$$

Primärstrahl  $\mathbf{s}_0$   
mit  $|\mathbf{s}_0| = 1/\lambda$

Satz des Thales

Kreis-, Winkelfunktionen



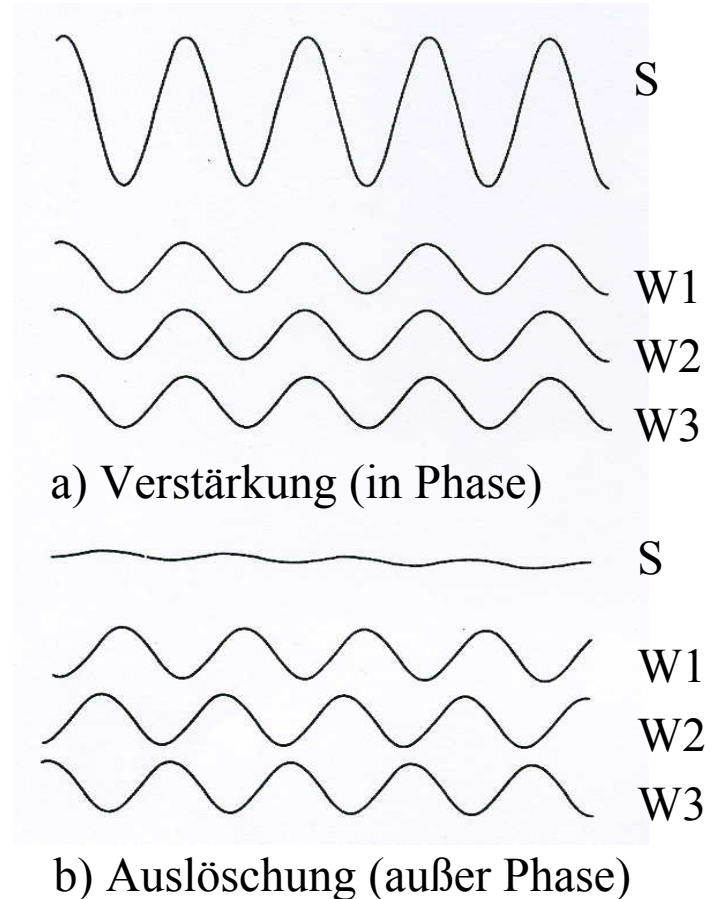
Der Ursprung des mit dem Kristall(it) verbundenen reziproken Gitters sei entlang dieses Röntgenstrahls (Primärstrahl  $\mathbf{s}_0$ ) auf den Umfang der Kugel (um  $\mathbf{s}_0$ ) parallel verschoben. Dann ist die **Bragg-Gleichung immer dann erfüllt**, wenn der Streuvektor  $\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$  gleich einem reziproken Gittervektor  $\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$  ist, also wenn  $\mathbf{S} = \mathbf{H}_{hkl}$  ist, also **ein Punkt des reziproken Gitters auf dem Umfang der Ewald-Kugel liegt**.

# RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (XRD)

Die Überlagerung (Interferenz) der von den **Elektronen der Atome** gestreuten Röntgenstrahlen führt zur Verstärkung (a) oder Auslöschung (b) der Röntgenstrahlen.

- Die von einem Atom gestreute Röntgenstrahlung wird durch den **Atomformfaktor  $f_j$**  beschrieben.

- Die von allen Atomen einer Elementarzelle eines Kristalls gestreuten Röntgenstrahlen werden durch den **Strukturfaktor  $F_{hkl}$**  beschrieben.

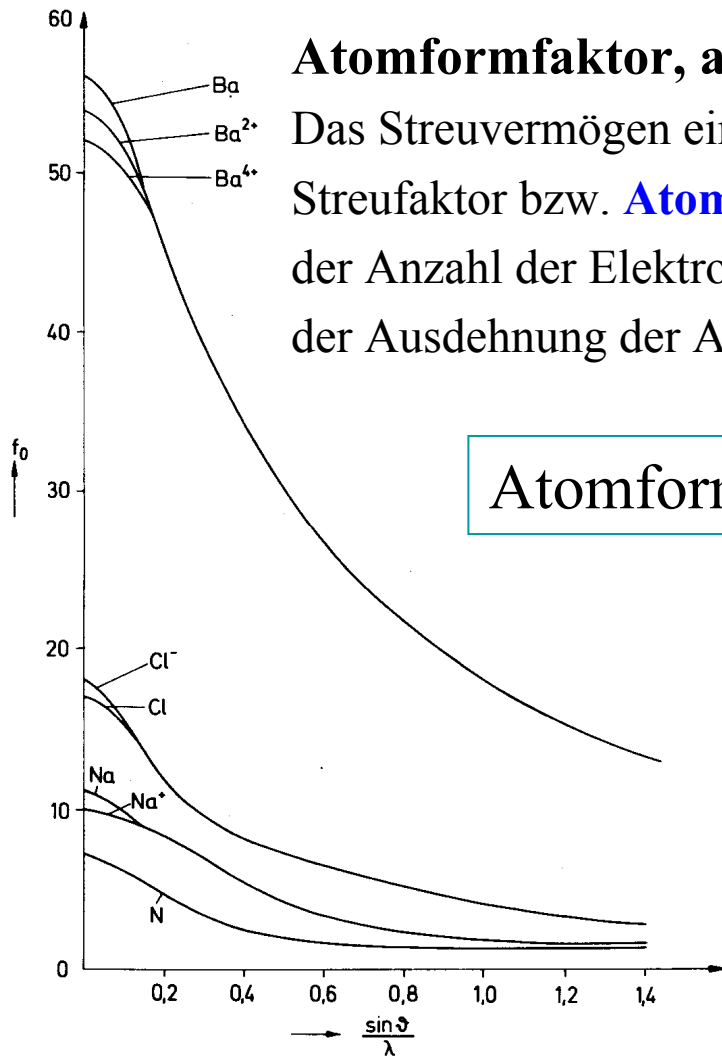


Überlagerung (Interferenz) von Röntgenstrahlen

# RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (XRD)

## Atomformfaktor, atomares Streuvermögen

Das Streuvermögen eines Atoms  $j$  wird durch den atomaren Streufaktor bzw. **Atomformfaktor  $f_j$**  beschrieben und ist proportional der Anzahl der Elektronen im Atom. Das Streuvermögen nimmt wegen der Ausdehnung der Atome mit zunehmendem Beugungswinkel ab.



Atomformfaktor  $f_j(\theta = 0) \equiv$  Ordnungszahl  $Z_j$

Korrektur der thermischen Schwingung durch den Debye-Waller Faktor:

$$f_j = f_{j0} \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$$

Streuvermögen  $f_{j0}$  eines **ruhenden** Einzelatoms  
(Atomformfaktor, atomarer Streufaktor) als Funktion von  $\sin \theta / \lambda$

# RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (XRD)

## Strukturfaktor

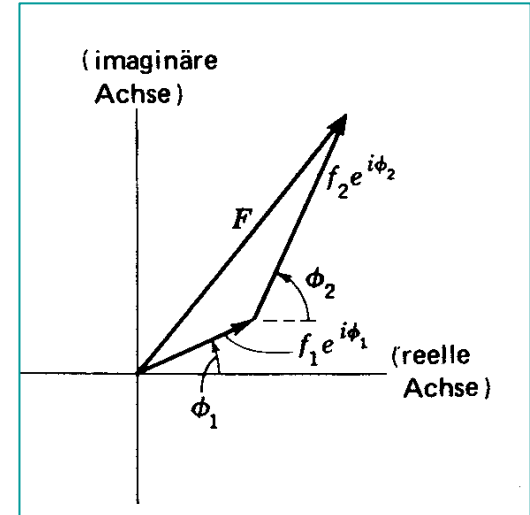
Das Streuvermögen **aller** Atome einer Elementarzelle wird durch den **Strukturfaktor**  $F_{hkl}$  beschrieben und ist (für  $\theta = 0$ ) proportional zur Summe der Streubeiträge aller Atome der Elementarzelle.  $F_{hkl}$  ist für jede Netzebenenschar charakteristisch und im allgemeinen Fall eine komplexe Zahl. In einer mit  $n$  Atomen besetzten Elementarzelle ergibt sich der Strukturfaktor zu:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

$h, k, l$ : Miller-Indizes,  $x_j, y_j, z_j$ : atomare Lagekoordinaten.

Mit der Euler-Gleichung  $\exp(i\varphi) = \cos\varphi + i \sin\varphi$  erhält man für den Strukturfaktor:

$$F_{hkl} = \sum f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \sum f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$



Meßbar ist aber nur das Quadrat der Strukturamplitude:  $I_{hkl} \sim F_{hkl}^2$ .

Damit gehen alle Vorzeichen (im allg. Fall die „Phase“ der komplexen Zahl) verloren.

≡ „Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse“

# RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (XRD)

## Strukturfaktor

Hat die Kristallstruktur ein Symmetriezentrum, so vereinfacht sich der Strukturfaktor

$$\mathbf{F}_{hkl} = \sum f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \sum f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

durch Kompensation/Fortfall des Imaginärteils zu

$$\mathbf{F}_{hkl} = \sum f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

Damit wird das „**Phasenproblem**“ zu einem „**Vorzeichenproblem**“.

## Strukturamplitude und Streuintensität

Der **Betrag des Strukturfaktors** wird Streu- oder **Strukturamplitude** genannt.

Die **Streuintensität** ist proportional zum Quadrat der Strukturamplitude:  $\mathbf{I}_{hkl} \sim |\mathbf{F}_{hkl}|^2$ .

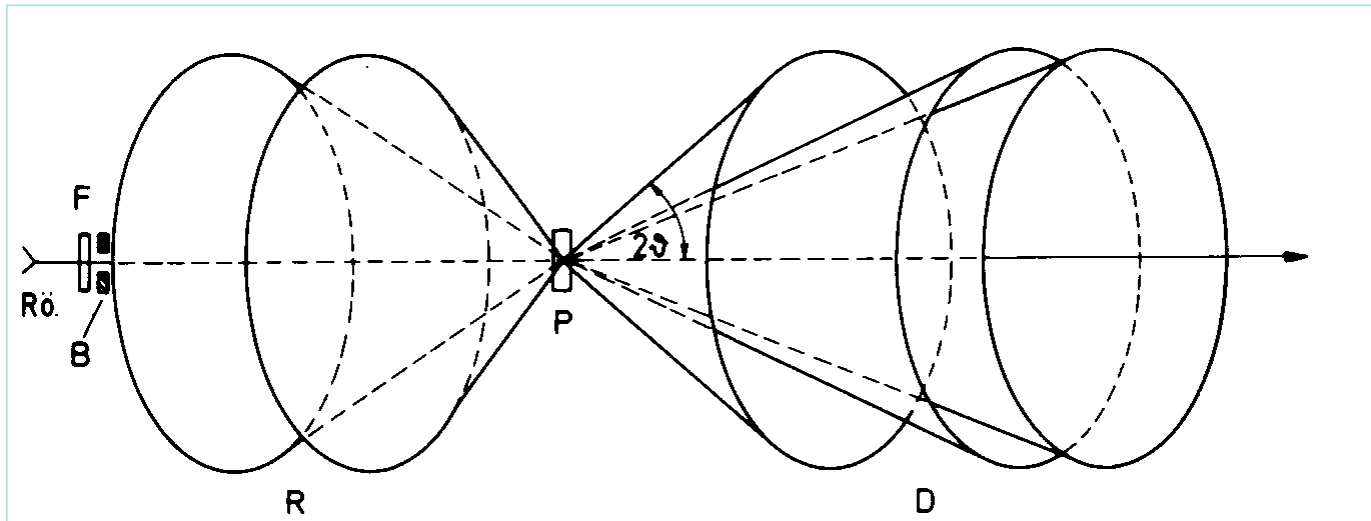
Die **Strukturamplituden** können nach Korrektur für Absorptions-, Extinktions-, Lorentz- und Polarisierungseffekte ( $\rightarrow$  **Datenreduktion**) aus den Streuintensitäten berechnet werden :

$$\mathbf{I}_{hkl} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{Lp} \cdot |\mathbf{F}_{hkl}|^2$$

(K = Skalierungs-, F = Flächenhäufigkeits-, A = Absorptions-, E = Extinktions-, Lp = Lorentz-Polarisationsfaktor)

# RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)

In einer Pulverprobe sind die Kristallite statistisch (random) orientiert. Eine Pulverprobe liefert daher für jede Netzebenenschar **hkl** je einen Diffraktionskegel mit hoher Streuintensität.



Der Öffnungswinkel der Kegel beträgt  $4\theta_{hkl}$  (4 x Beugungswinkel  $\theta_{hkl}$ )

Aus dem Beugungswinkel  $\theta_{hkl}$  läßt sich der Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  der zugehörigen Netzebenenschar nach der Bragg-Gleichung berechnen:

$$d_{hkl} = \lambda / (2 \sin \theta_{hkl}).$$

# RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)

Beugungskegel (Reflexe) mit zufällig oder symmetriebedingt gleichen d-Werten fallen zusammen. Symmetriebedingte Koinzidenzen → Flächenhäufigkeitsfaktoren

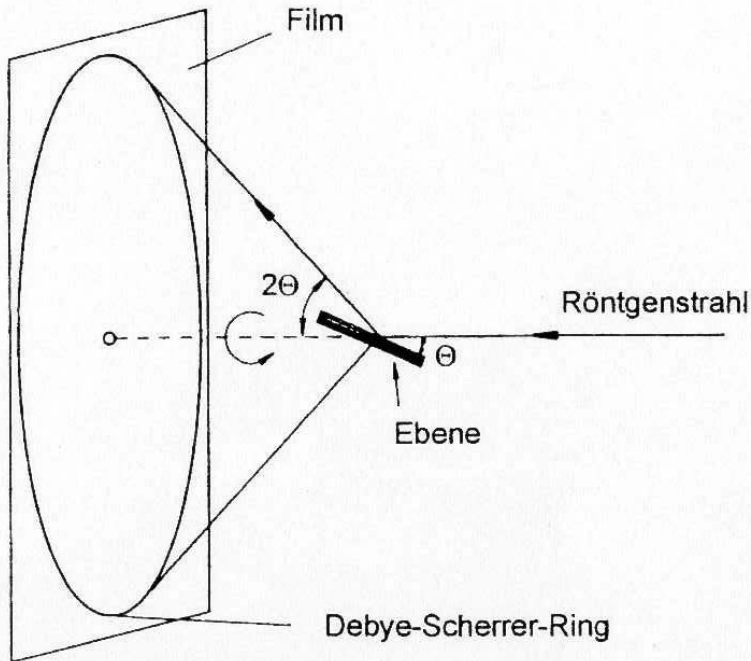
Flächenhäufigkeitsfaktoren für Pulververfahren

<i>hkl</i>	kubisch	tetrag.	hexagonal	rhombisch	monoklin	triklin
<i>hkl</i>	48	16	24	8	4	2
<i>hhl</i>	24	8	12	8	4	2
<i>hlh</i>	24	16	24	8	4	2
<i>lhh</i>	24	16	24	8	4	2
<i>hk0</i>	24	8	12	4	2	2
<i>h0l</i>	24	16	12	4	4	2
<i>0kl</i>	24	16	12	4	4	2
<i>hhh</i>	8	8	12	8	4	2
<i>hh0</i>	12	4	6	4	2	2
<i>h0h</i>	12	8	12	4	4	2
<i>0hh</i>	12	8	12	4	4	2
<i>h00</i>	6	4	6	2	2	2
<i>0k0</i>	6	4	6	2	2	2
<i>00l</i>	6	2	2	2	2	2

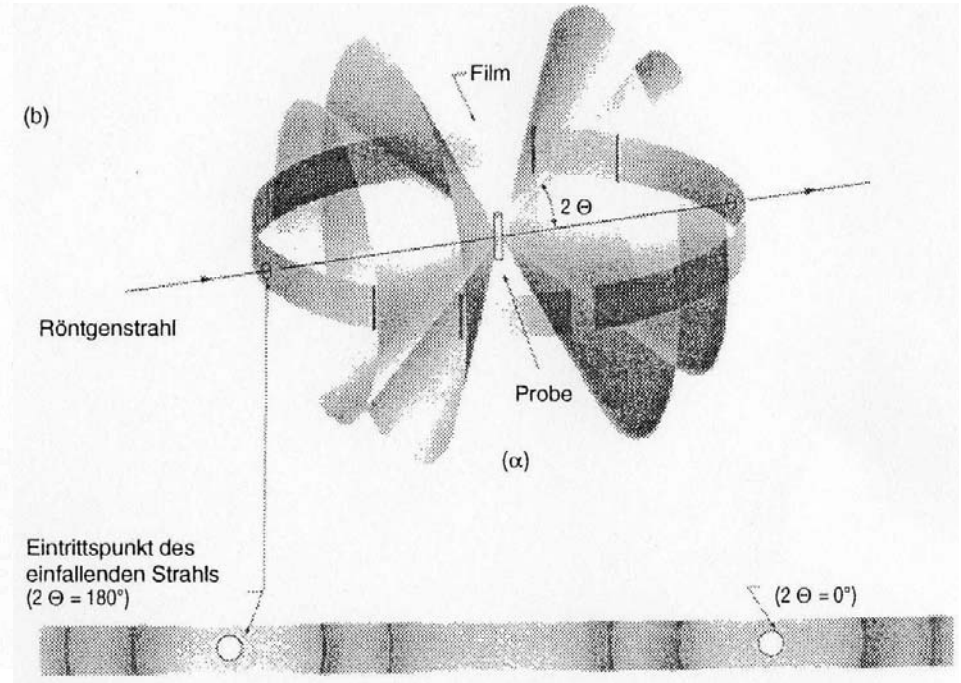


# RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)

## Debye-Scherrer-Geometrie



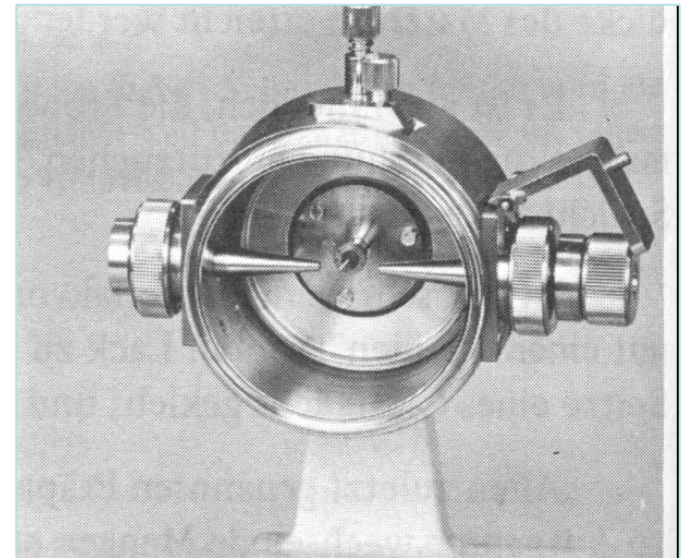
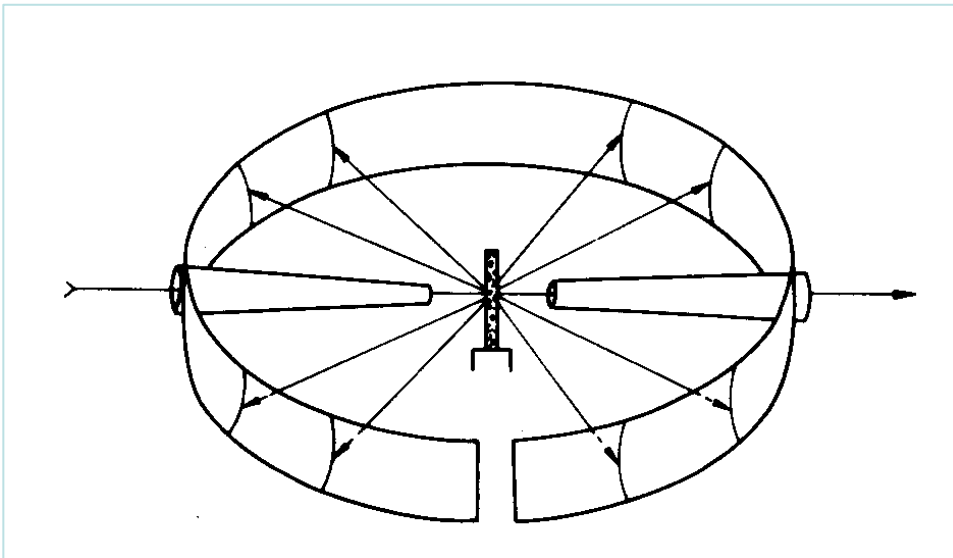
Debye-Scherrer-Aufnahme  
mit ebenem Film



Debye-Scherrer-Aufnahme  
mit zylindrischem Film

# RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)

## Debye-Scherrer-Geometrie



$$\leftarrow \text{-----} 180^\circ \geq 2\theta_{hkl} \geq 0^\circ \text{-----} \rightarrow$$

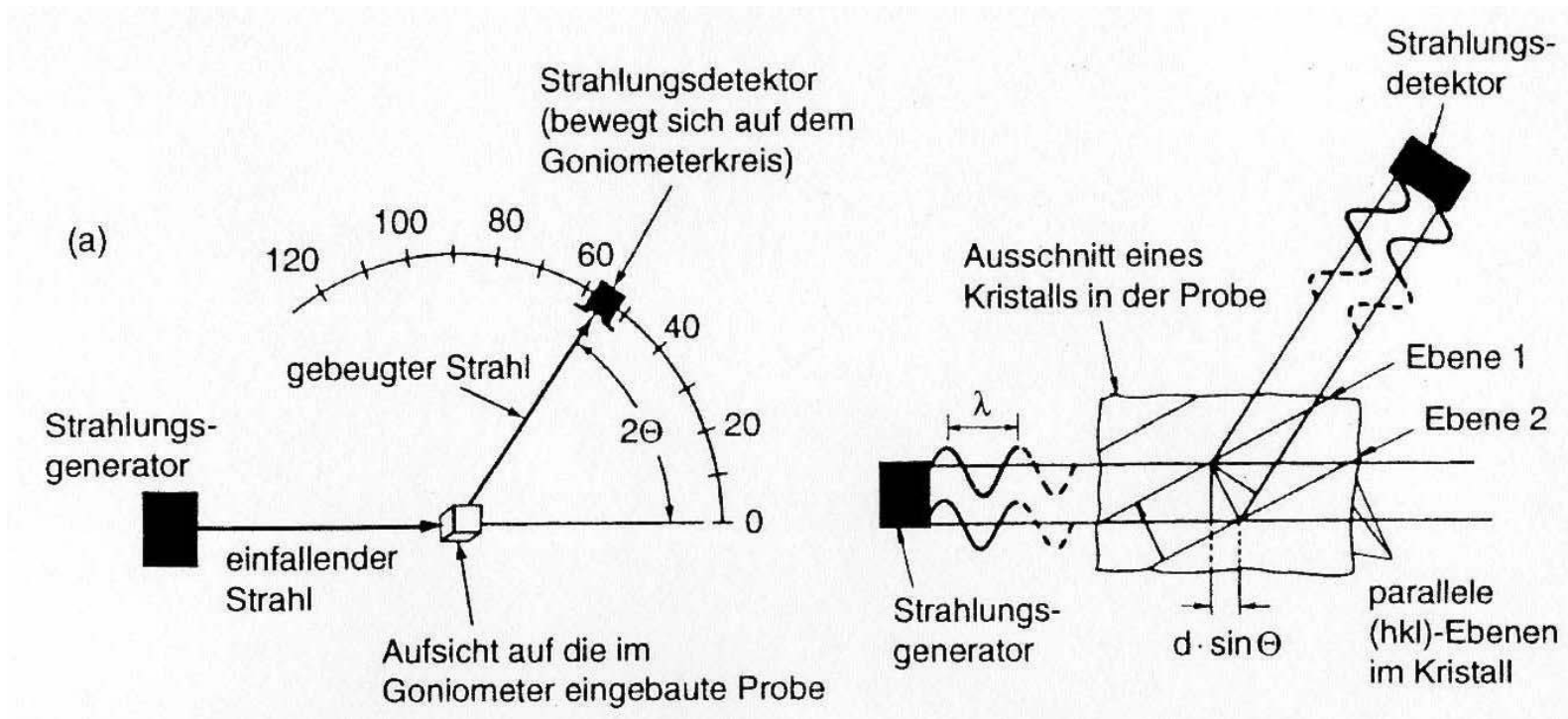


$$\leftarrow 360-4\theta_{hkl} \rightarrow$$

$$\leftarrow 4\theta_{hkl} \rightarrow$$

# RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)

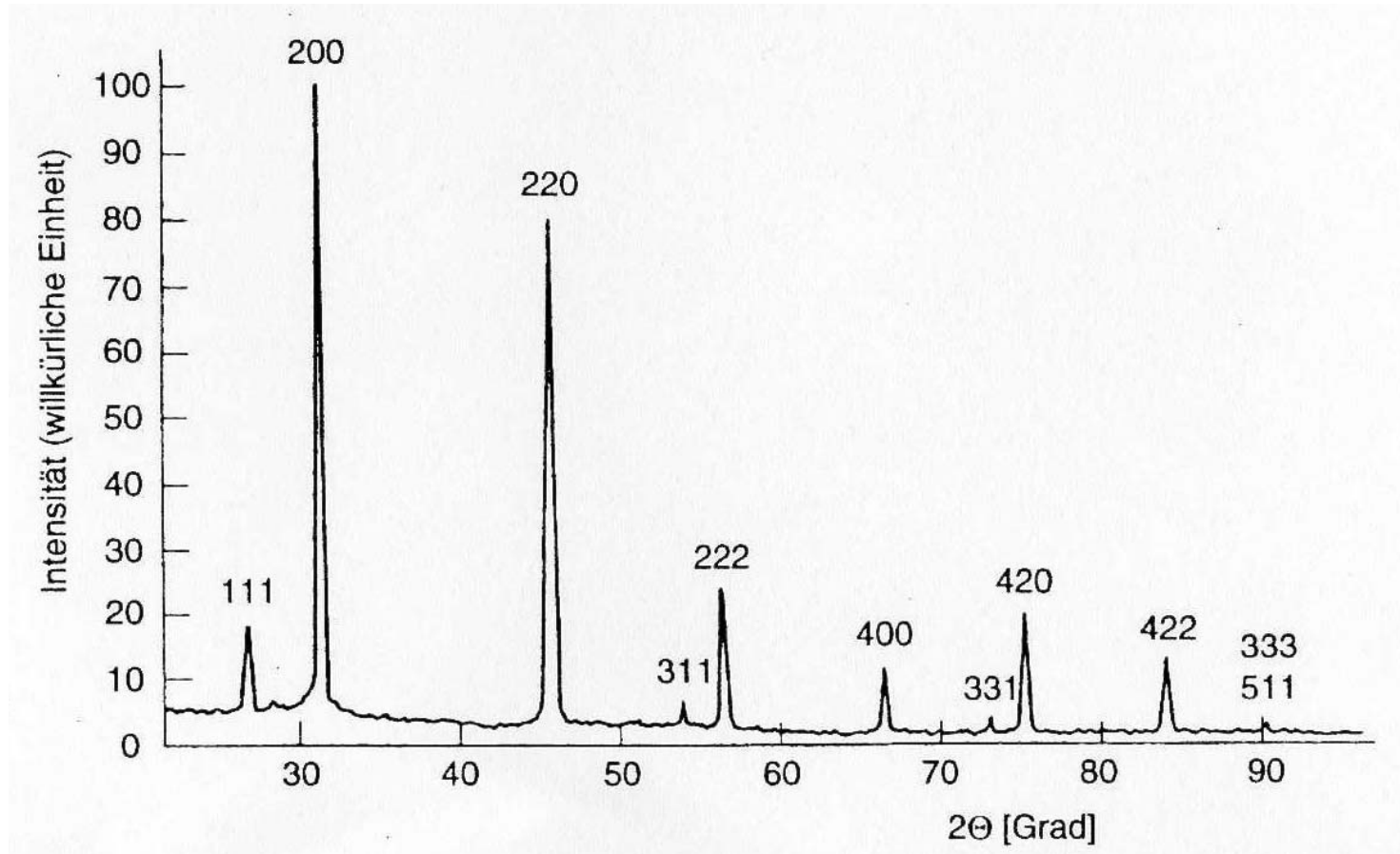
## Röntgen-Pulverdiffraktometer



Röntgen-Pulverdiffraktometer und Beugungsgeometrie in der Probe

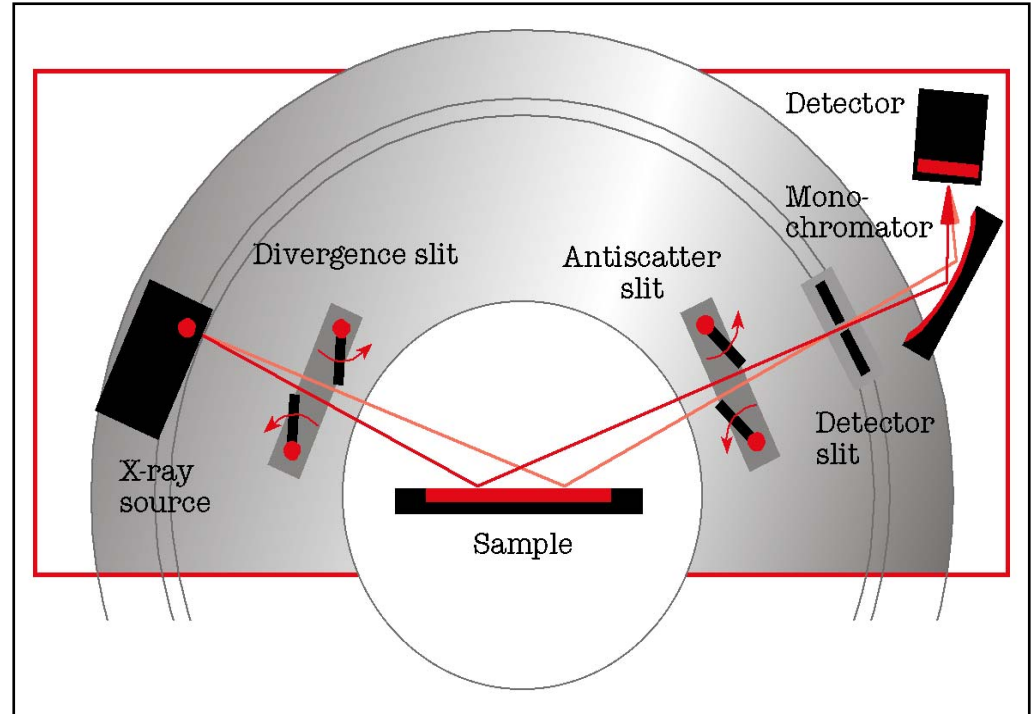
# RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)

## Röntgen-Pulverdiffraktometer



Röntgenpulverdiffraktogramm bzw. Beugungsdiagramm

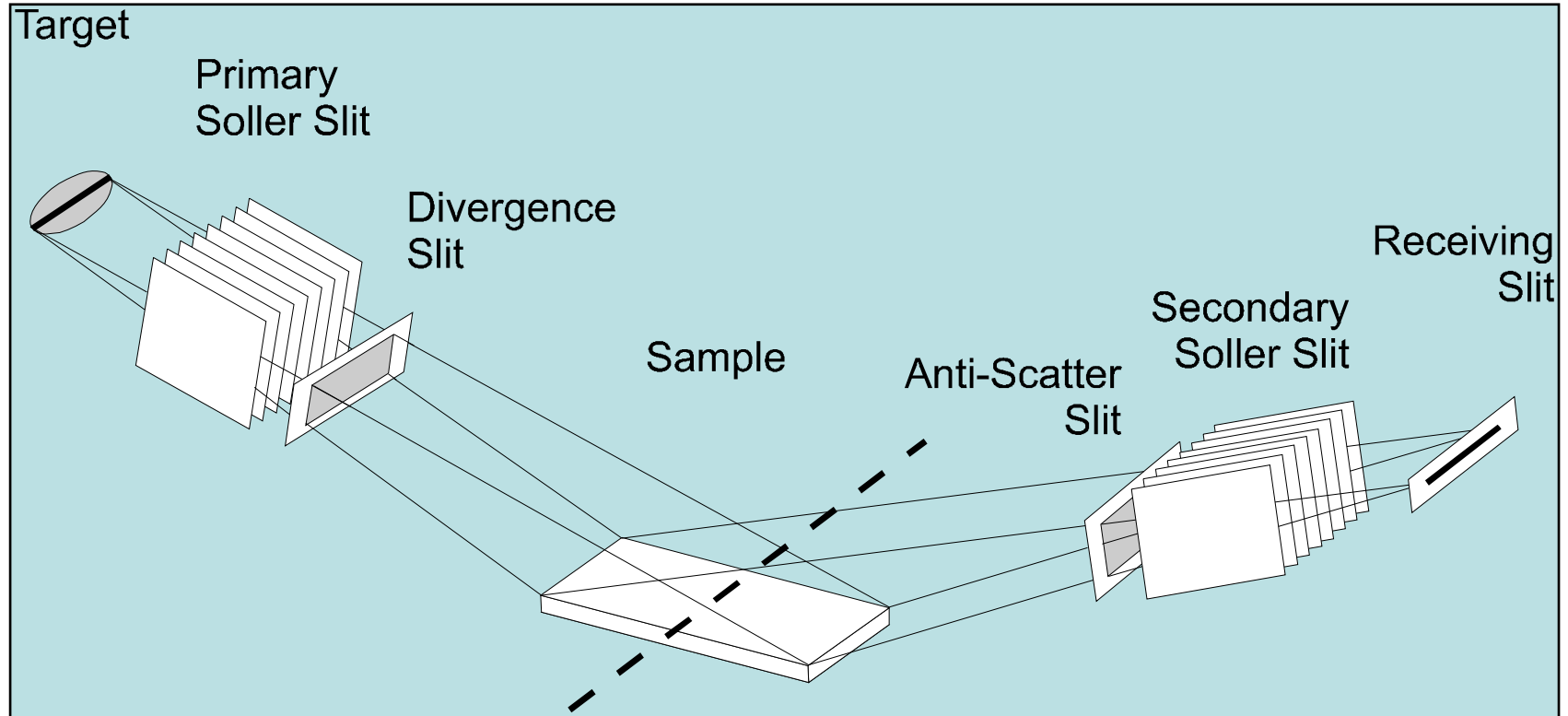
# RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)



## Pulverdiffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie

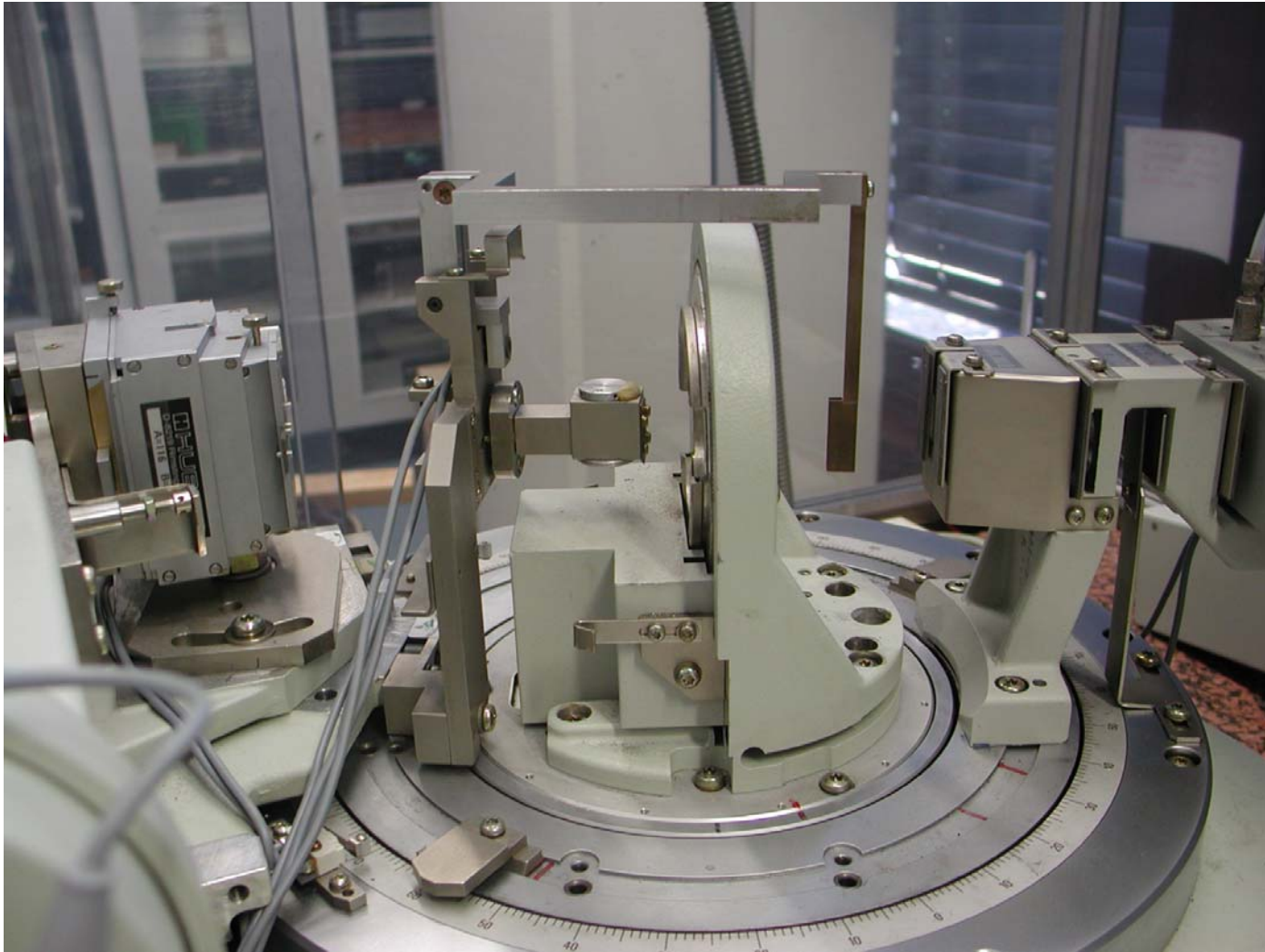
- Probennormale halbiert Winkel zwischen Primär- und Streustrahlrichtungen.
- Probe steht fest, Röhre und Detektor drehen sich um Winkel  $\theta$  gegeneinander.
  - Röhre steht fest, Probe bzw. Detektor drehen sich um Winkel  $\theta$ , bzw.  $2\theta$  in gleiche Richtung.

# RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)



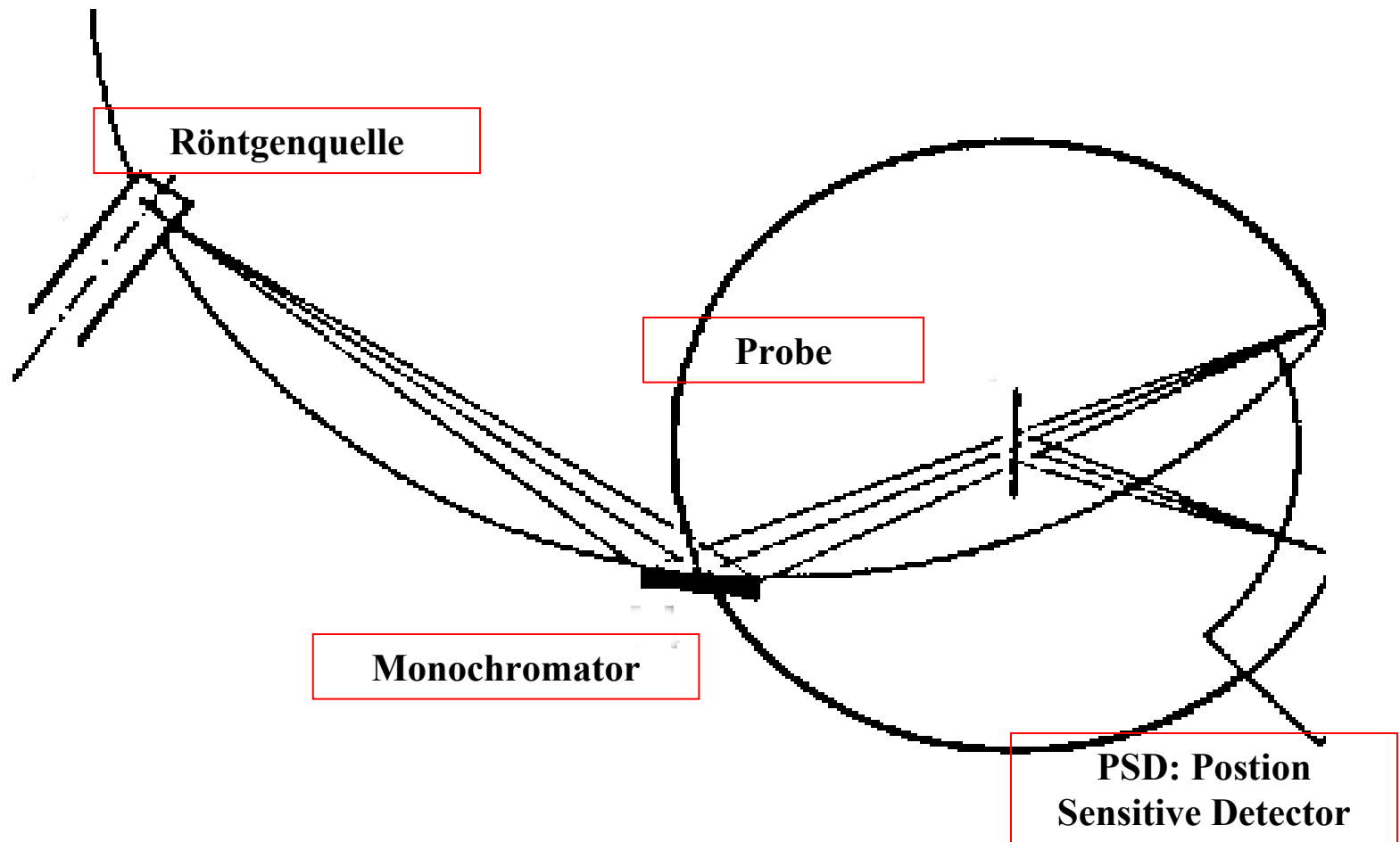
Strahlengang für Bragg-Brentano-Geometrie

# RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)



Pulver-Diffraktometer Bruker Axis D 5000

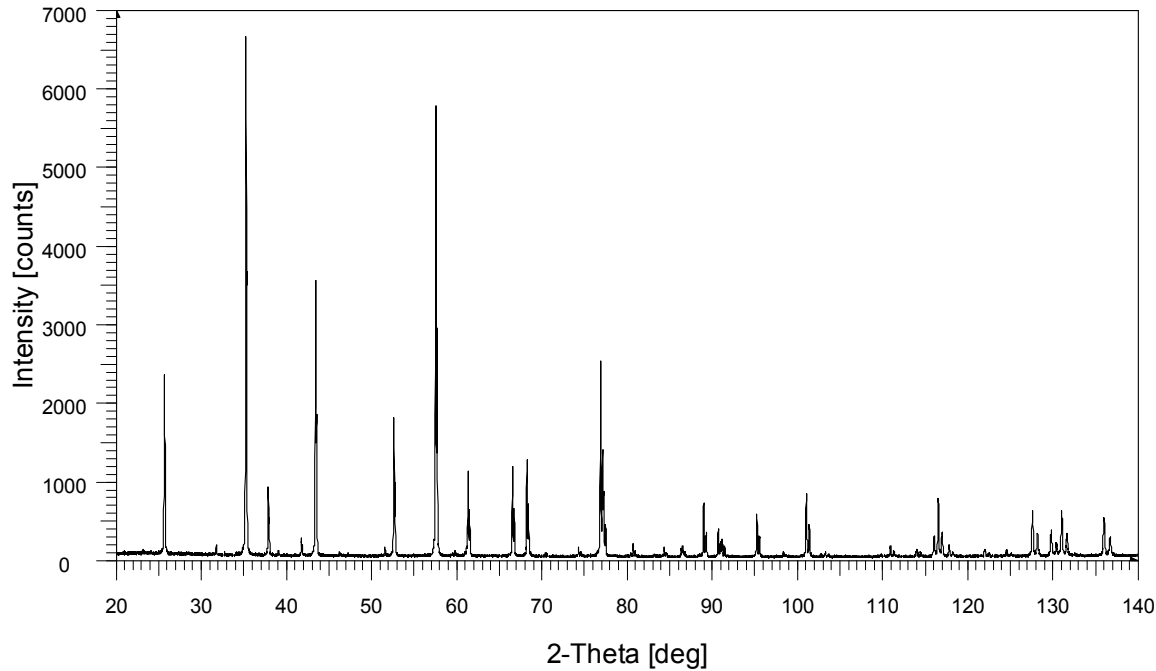
# RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)



Prinzipschaubild des Strahlengangs in einem Pulverdiffraktometer mit fokussierendem Monochromator und PS-Detektor



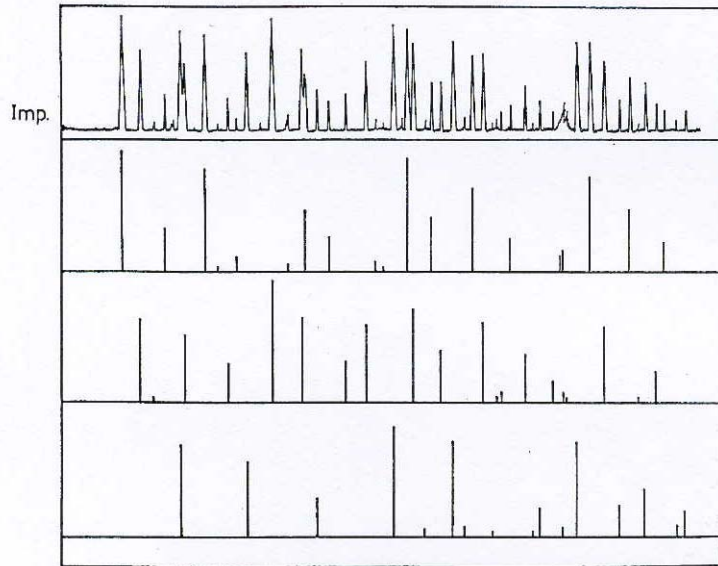
# RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)



- **D8 ADVANCE,**
- **Cu-Strahlung,**  
**40 kV, 40 mA**
- **Schrittweite: 0,013°**
- **Zeit pro Schritt:**  
**0,02 sec**
- **Geschwindigkeit:**  
**39°/ Minute**
- **Totale Messzeit:**  
**3:05 Minuten**

Standardmessung in Bragg-Brentano-Geometrie (Korund-Plättchen )

# RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)



29

18-154

d	3.99	2.91	4.73	9.47	Ba(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ★					
1/1 <sub>1</sub>	100	80	70	20	Barium Azide					
Rad.	λ	Filter	Diap.	d Å	1/1 <sub>1</sub>	hkl	d Å	1/1 <sub>1</sub>	hkl	
Cutoff		1/1 <sub>1</sub> Visual		9.47	20	001	2.295	40	211	
Ref. Tokar, Kirschner and Radl, Montsch. Chem. 96, 3, 932-40 (1965)				5.33	20	100	2.282	40	210	
				5.03	60	101	2.196	70	020, 113	
				4.73	70	002	2.182	20	202	
				4.35	30	101	2.152	10	211	
Sys. Monoclinic		S.G.		3.99	100	011	2.083	30	014	
a <sub>0</sub> 5.42	b <sub>0</sub> 4.39	c <sub>0</sub> 9.59	A	3.39	60	110	2.046	10	114	
α	β 99.75°	γ	Z 2	3.27	20	102	2.030	10	120	
Ref. Ibid.			Dx 3.25	3.15	30	003	2.013	40	121	
				3.08	70	111	1.992	60	213, 022	
εα	D	nωβ	εγ	2.943	20	103	1.961	30	121	
2V		3.22	mp	2.909	80	112	1.952	30	212	
Ref. Ibid.			Color	2.693	40	201	1.942	10	204	
				2.673	30	200	1.893	20	005, 203	
				2.627	10	112	1.823	20	122	
				2.562	70	013	1.803	30	023	
				2.537	10	103				
				2.514	10	202				
				2.468	20	201				
				2.366	10	004				

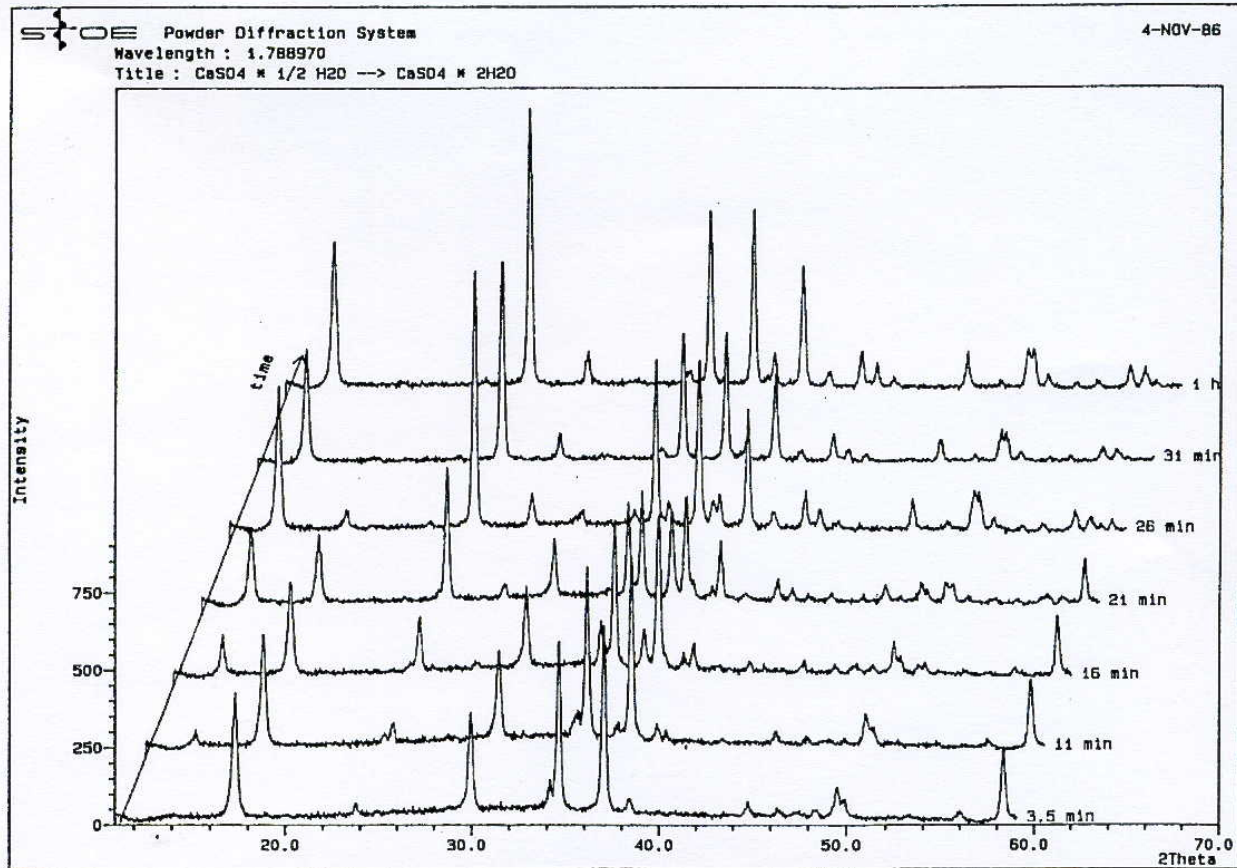
FORM T-2

Vergleich mit eigenen Dateien

Vergleich mit dem JCPDS

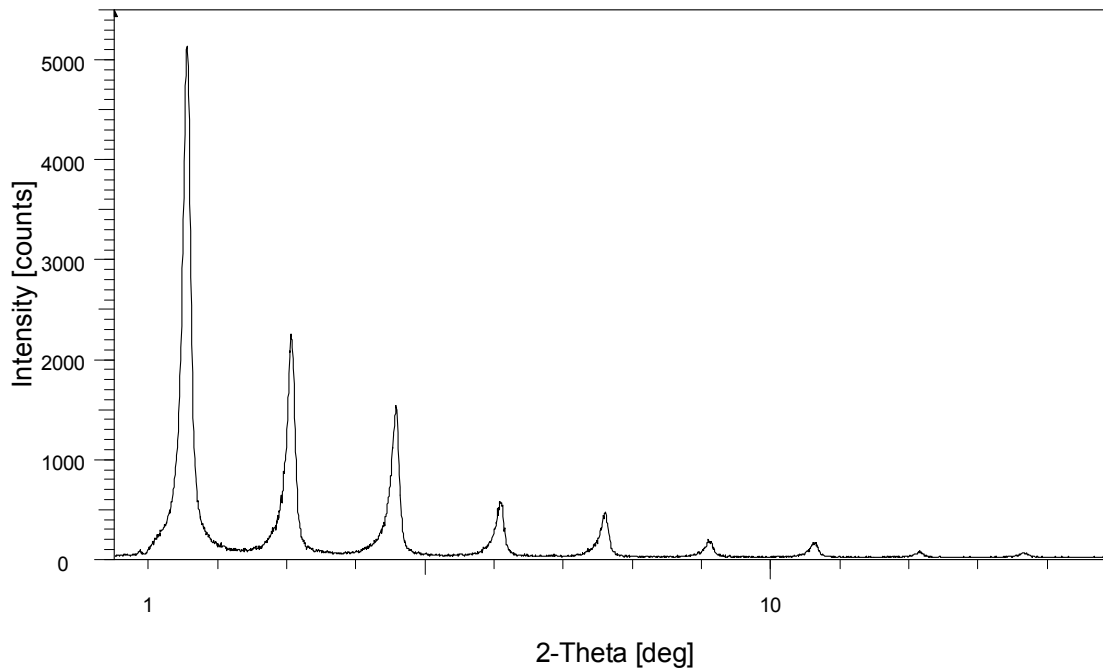
Phasenanalyse bzw. Substanzidentifizierung mittels XRPD  
(JCPDF = Joint Committee of Powder Diffraction File)

# RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)



Darstellung einer Phasenumwandlung mittels XRPD-Aufnahmen

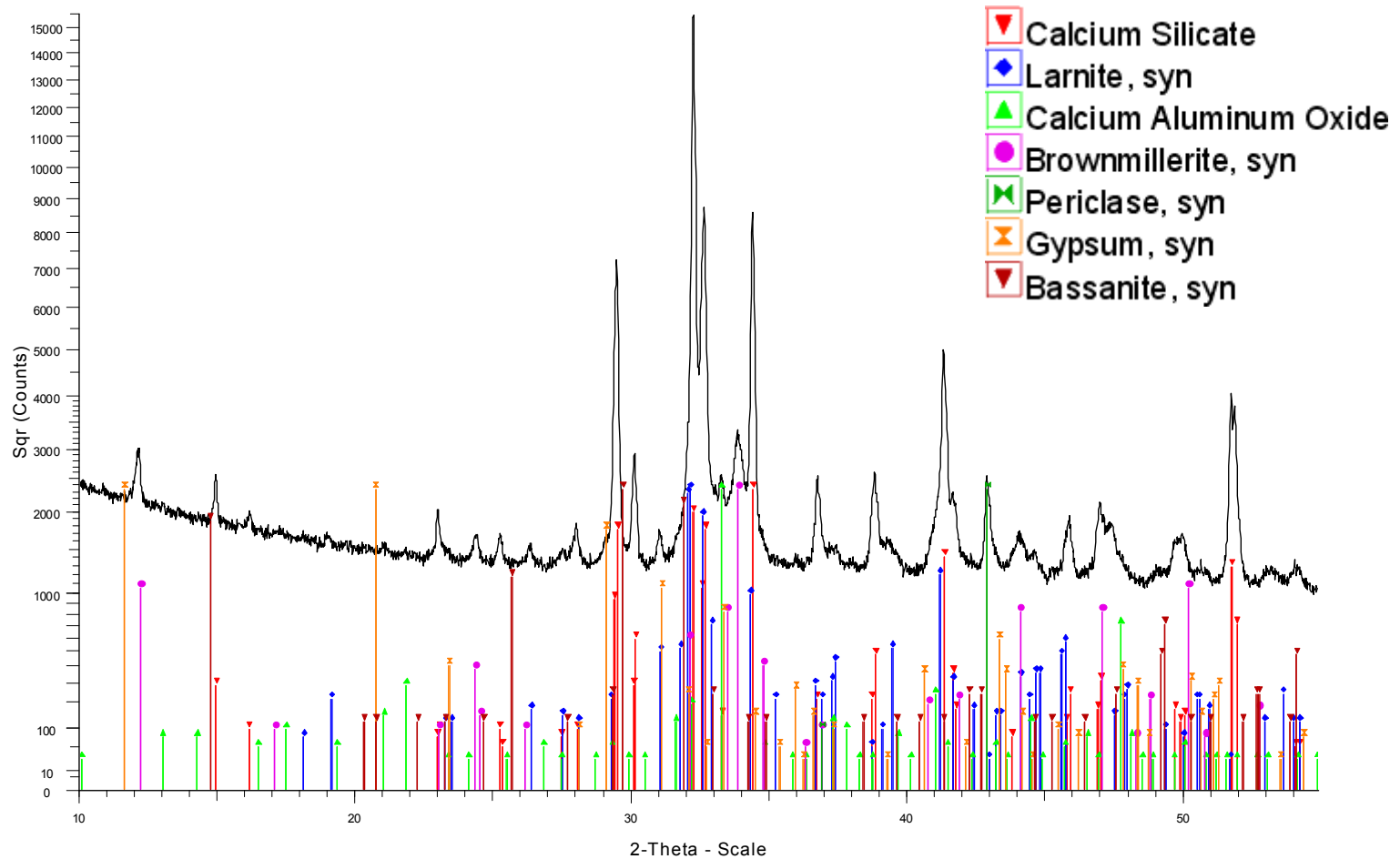
# RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)



- D8 ADVANCE,
- Cu-Strahlung,  
40kV / 40 mA
- Divergenzblende: 0,1°
- Schrittweite: 0.007°
- Zählzeit/Schritt: 0.1 sec
- Geschwindigkeit:  
4.2°/Minute
- Gesamtmesszeit:  
3:35 Minuten

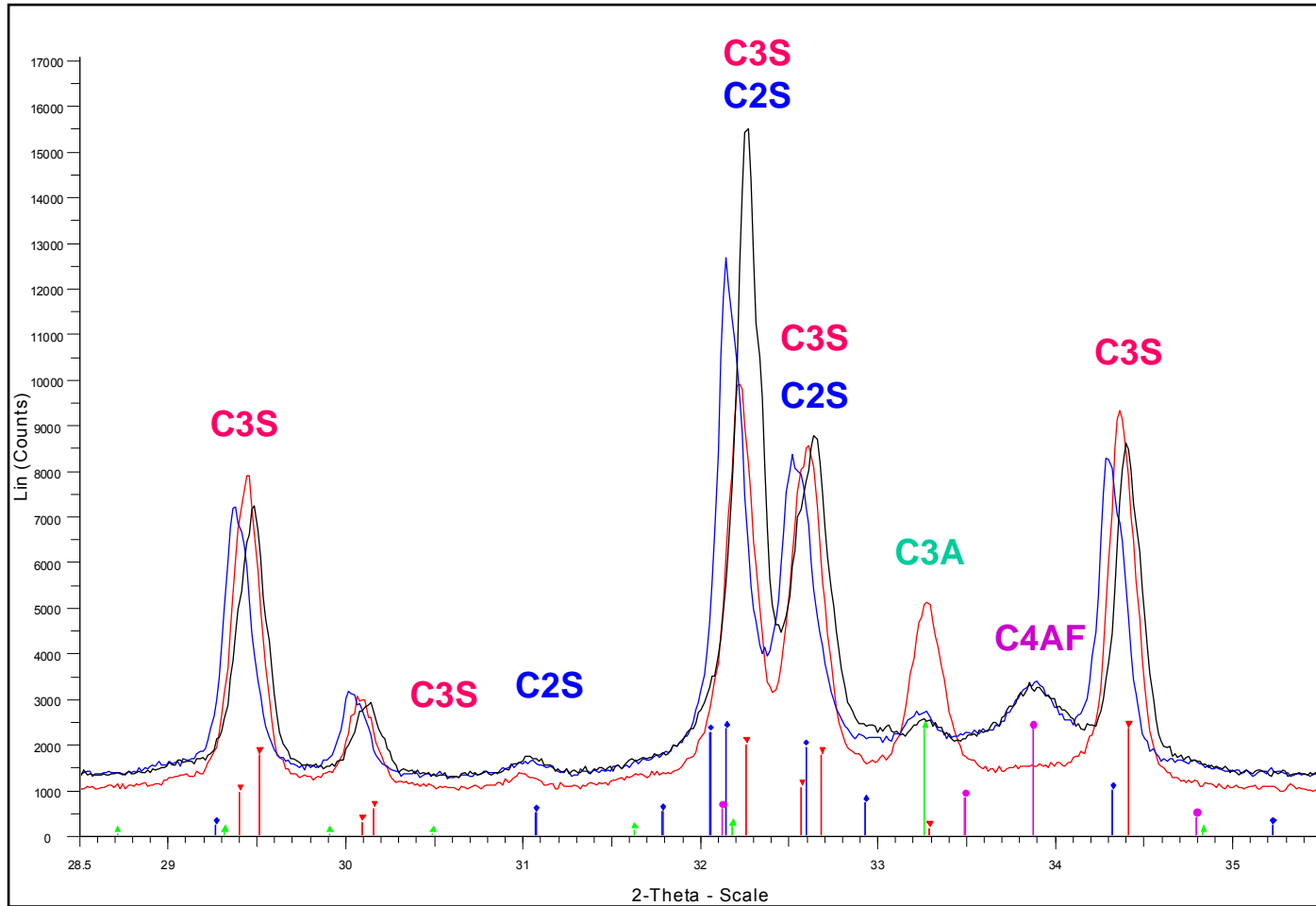
Kleinwinkelmessung mit Silber-Behenate ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{-COOAg}$ )  
(Bragg-Brentano-Geometrie)

# RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)



Quantitative Phasenanalyse von Zement

# RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)



Quantitative Phasenanalyse von Zement

# Literatur

- *Röntgenfeinstrukturanalyse* von **H. Krischner**, Vieweg  
(Allgemeine Einführung, Schwerpunkt Pulvermethoden)  
oder alternativ
- *Röntgen-Pulverdiffraktometrie* von **Rudolf Allmann**, Clausthaler  
Tektonische Hefte 29, Sven von Loga, 1994
- *Kristallstrukturbestimmung* von **W. Massa**, Teubner, Stuttgart, 1984
- *Untersuchungsmethoden in der Chemie* von **H. Naumer und W. Heller**,  
Wiley-VCH  
(Einführung in die moderne Analytik und Strukturbestimmungsmethoden)
- *X-Ray Structure Determination* von **G. H. Stout, L.H. Jensen**, MacMillan,  
London  
(Einführung in die Kristallstrukturanalyse für Fortgeschrittene)





# RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (Anlage)

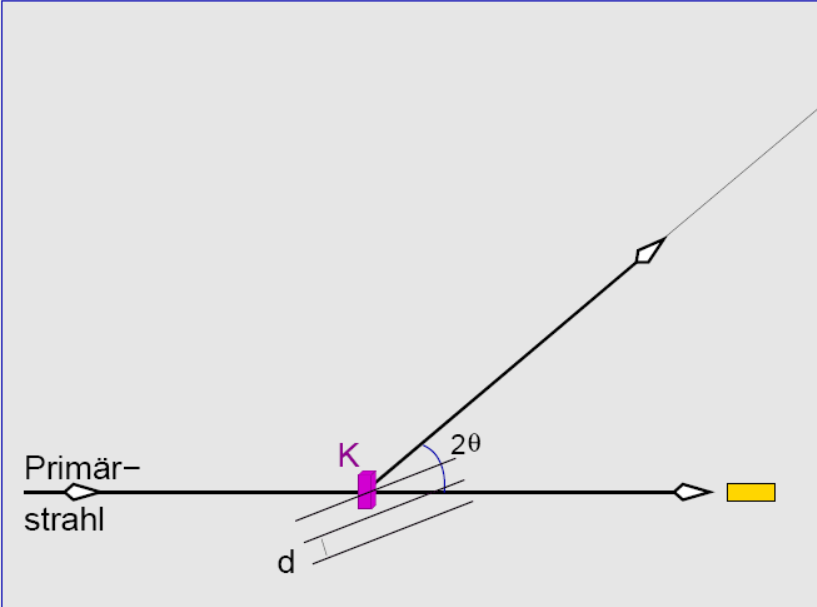
Die Überlagerung (Interferenz) der von den Elektronen der Atome oder Ionen eines Kristalls gestreuten Röntgenstrahlen und die damit verbundene, durch die Bragg-Gleichung beschriebene Verstärkung oder Auslöschung dieser Röntgenstrahlung läßt sich geometrisch am besten mit dem reziproken Gitter und der sog. **Ewald-Kugel** beschreiben:

Der Kristall bzw. Kristallit eines Pulvers befinde sich im Mittelpunkt einer (gedachten) Kugel mit dem Radius  $1/\lambda$  und werde entlang einer Mittelpunktsgeraden dieser Kugel von einem Röntgenstrahl mit der Wellenlänge  $\lambda$  getroffen. Der Ursprung des mit dem Kristall bzw. Kristallit verbundenen reziproken Gitters sei entlang dieses Röntgenstrahls ( $\equiv$  Primärstrahl mit Wellenvektor  $\mathbf{s}_0$  und  $|\mathbf{s}_0| = 1/\lambda$ ) auf den Umfang der Kugel (um  $\mathbf{s}_0$ ) parallel verschoben.

Dann ist die Bragg-Gleichung immer dann erfüllt, wenn ein Punkt des reziproken Gitters auf dem Umfang der Ewald-Kugel liegt, also wenn der Differenzvektor  $\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$  ( $\mathbf{s}$  = Wellenvektor der Streustrahlung mit  $|\mathbf{s}| = 1/\lambda$ ) gleich einem reziproken Gittervektor  $\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$  ist, also wenn  $\mathbf{S} = \mathbf{H}$  ist.

In den folgenden Abbildungen (nach C. Röhr, Freiburg) ist  $\mathbf{H}_{hkl}$  durch  $\mathbf{r}_h^*$  ersetzt.

# RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (Anlage)



Primärstrahl

K

d

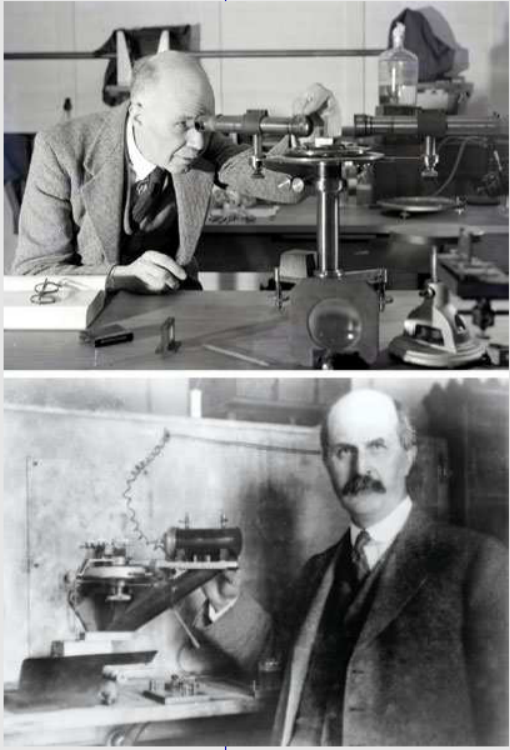
$2\theta$

Reflex hkl

Detektor

Netzebenenschar

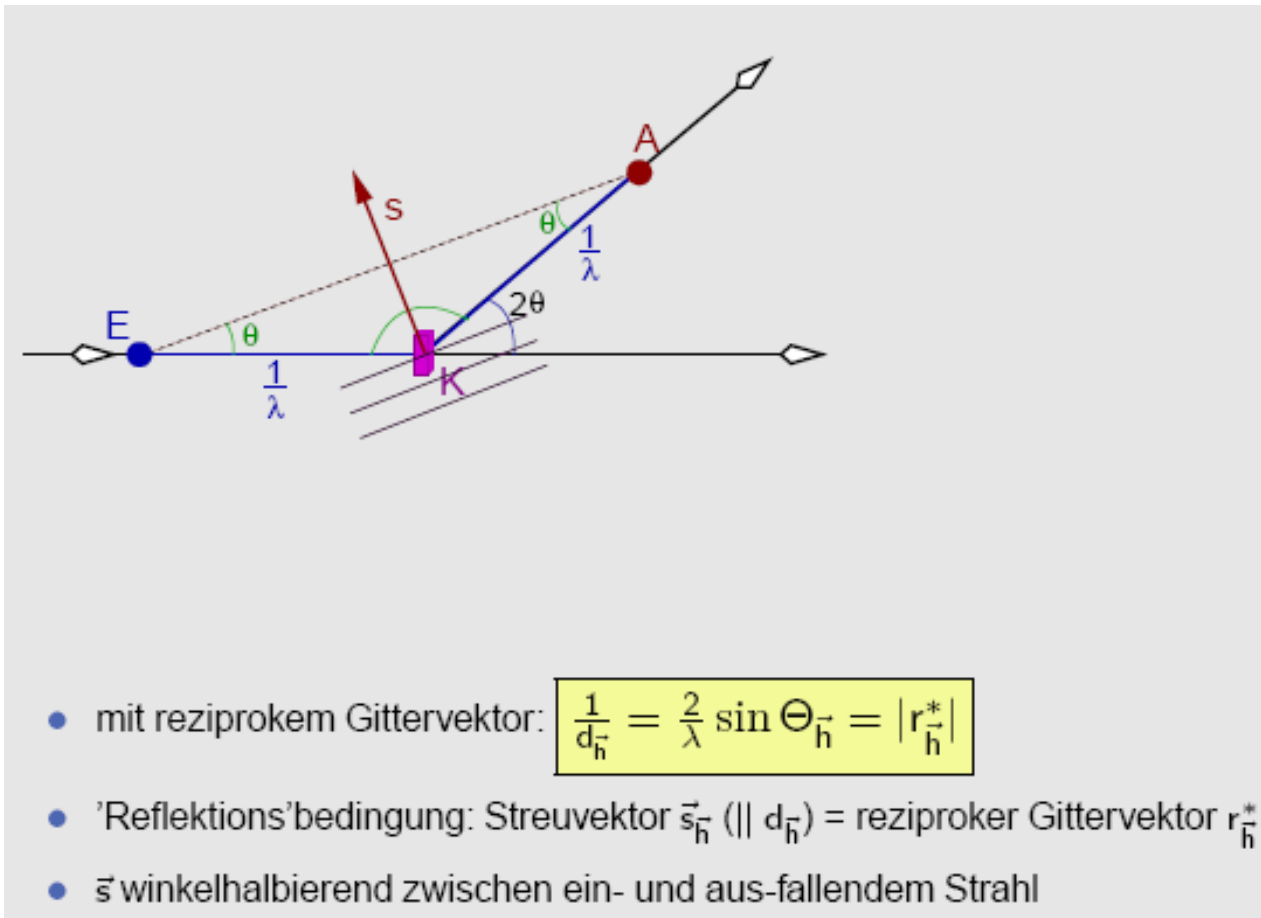
- Bragg-Bedingung für Reflex hkl ( $\vec{h}$ )
- $\lambda = 2d_{\vec{h}} \sin \Theta_{\vec{h}}$



William Lawrence Bragg (o)  
William Henry Bragg (u)

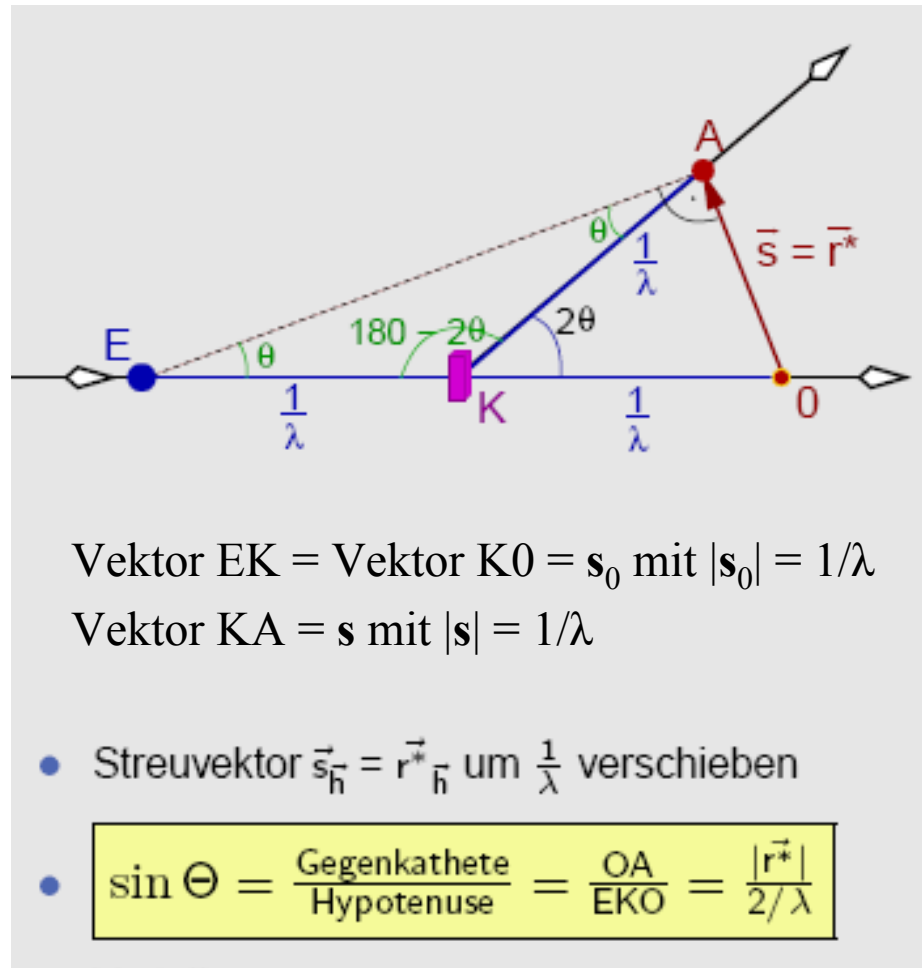
Bragg-Bedingung für die Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen

# RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (Anlage)



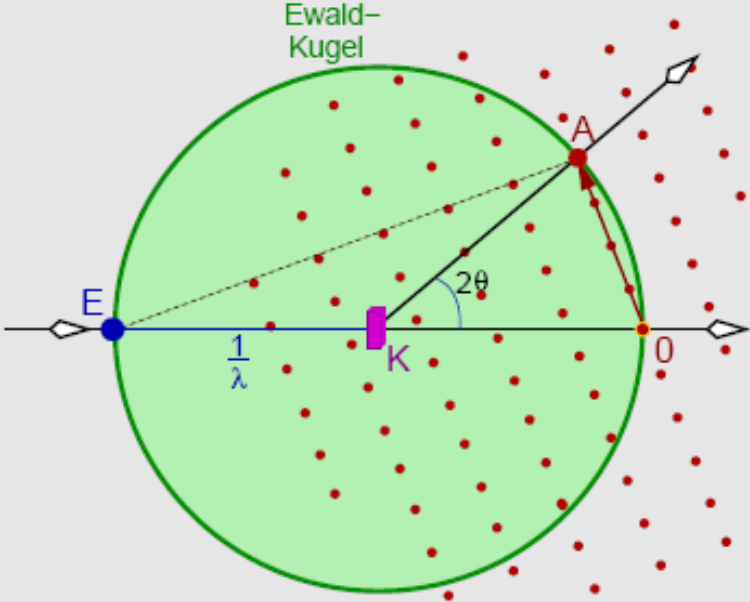
Streuvektor  $\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$  und reziproker Gittervektor  $\mathbf{r}_{hkl}$  bzw.  $\mathbf{r}_h$

# RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (Anlage)




Ewald-Konstruktion der Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen

# RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (Anlage)



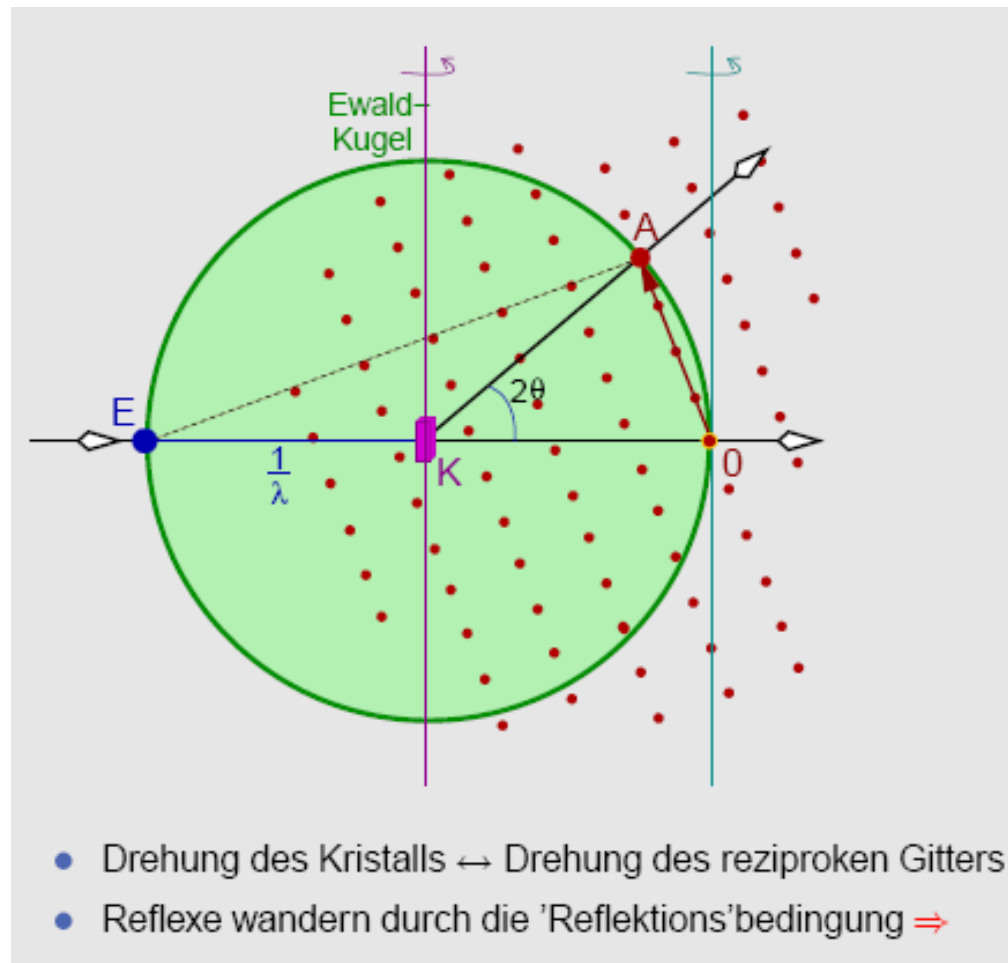
- 'Reflektions'bedingung erfüllt für alle  $\vec{r}_h^*$ ,
- deren Endpunkte auf Kugel mit Radius  $\frac{1}{\lambda}$  um den Kristall liegen
- $\mapsto$  Ewald-Kugel



Paul Peter Ewald (1888-1985)

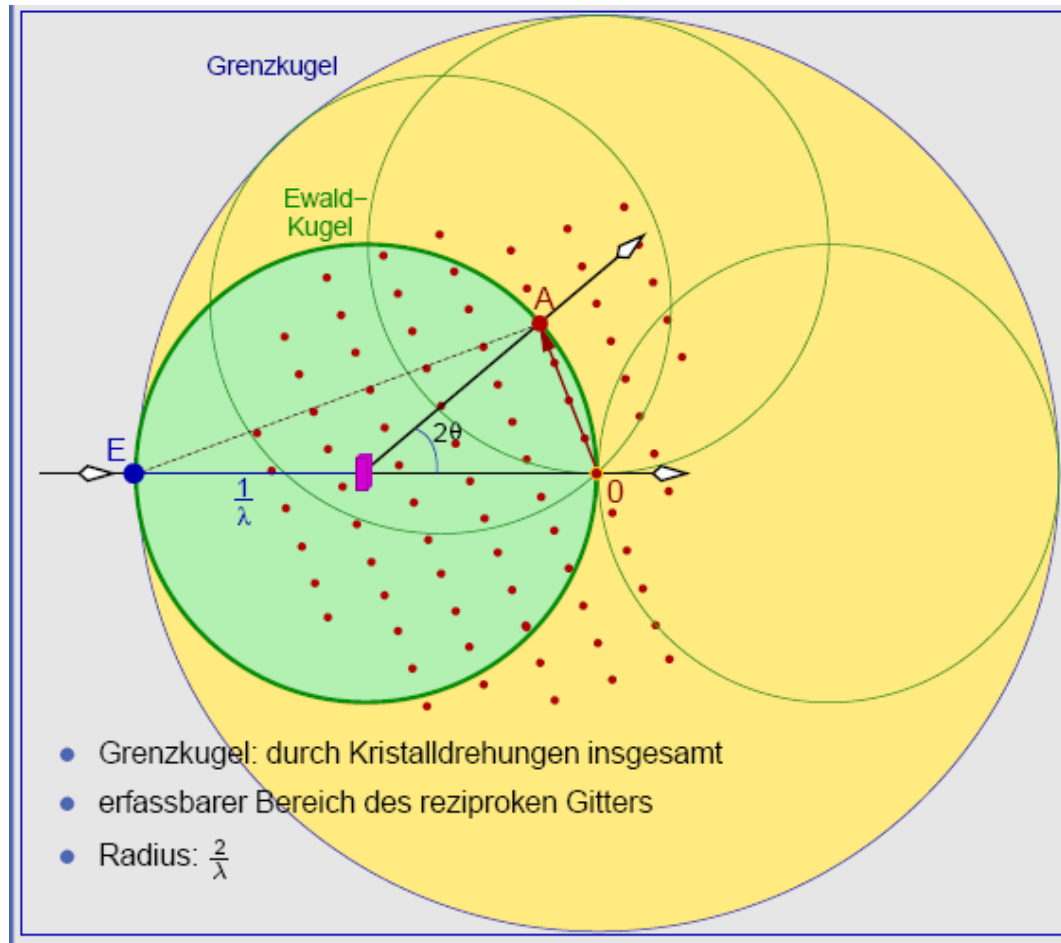
Ewald-Konstruktion der Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen

# RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (Anlage)



Ewald-Konstruktion der Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen

# RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (Anlage)



Ewald-Konstruktion der Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen

# RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (Anlage)

- Annahmen:
  - ◇ monochromatische Strahlung
  - ◇ feste Einfallsrichtung des Primärstrahls
  - ◇ Einkristall
- Ewald-Kugel: Kugel mit Radius  $1/\lambda$  um Kristall (real  $\mapsto$  reziprok)
- 'Reflektions'bedingung: Streuvektor  $\vec{s}$  fällt mit reziprokem Gittervektor  $\vec{r}^*$  zusammen
- wenn  $\vec{r}^*$  auf Ewald-Kugel  $\mapsto \vec{s} \mapsto$  Bragg-Reflex
- vom Kristall in Richtung Spitze des reziproken Gittervektors/Streuvektors
- Konsequenzen für Experimente:
  - ◇ Kristalldrehungen um mindestens 2 Achsen
  - ◇ Detektoren mit möglichst großer Fläche
  - ◇ Radius der Grenzkugel:  $\frac{2}{\lambda}$
  - ◇ Reflex-Volumina (Mosaik-Struktur)  $\mapsto$  'Scans' für integrale Intensitäten  $\Rightarrow$

Ewald-Konstruktion der Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen