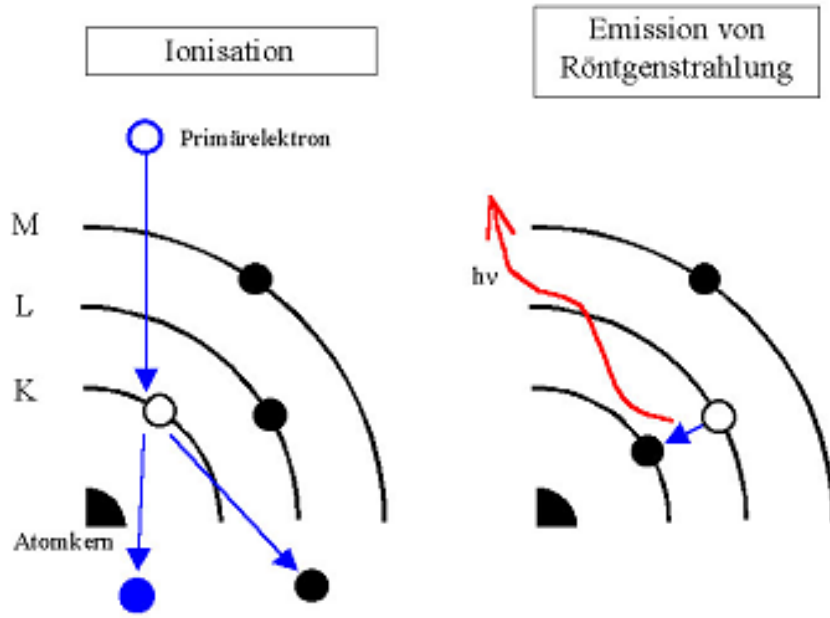


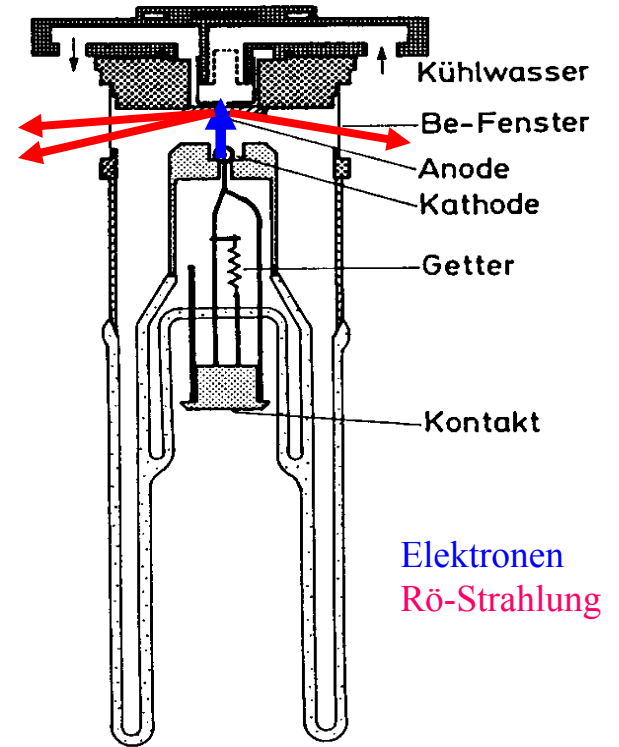
RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (XRD)
und
RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE
(XRPD)

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

Erzeugung von Röntgenstrahlen mit Röntgenröhren



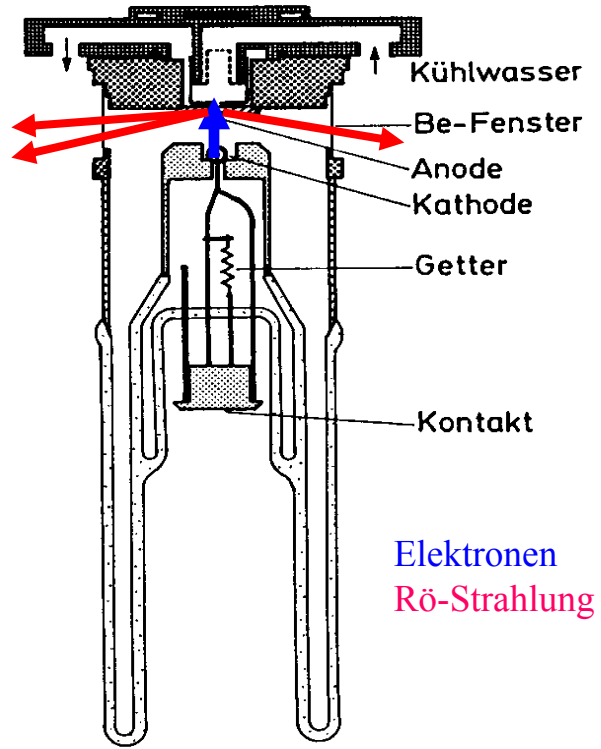
Ionisation mit schnellen Elektronen
→ Emission von Röntgenstrahlen



Röntgenröhre

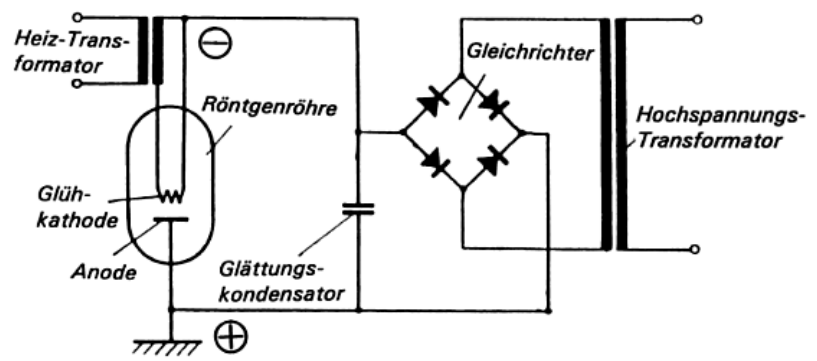
Anode aus z.B. Cr, Cu, Mo)

Erzeugung von Röntgenstrahlen mit Röntgenröhren

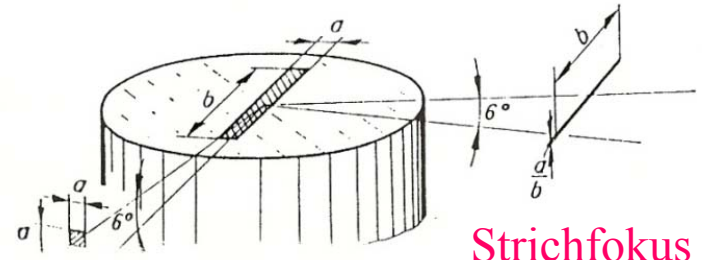


Röntgenröhre

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



: Schaltschema eines Röntgengenerators (nach Jost, 1975).



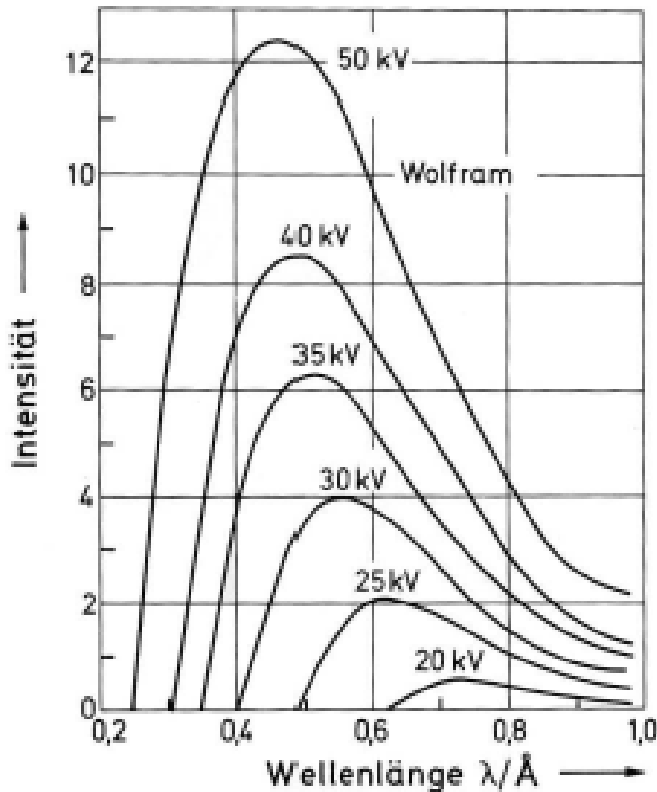
Punktfokus

Strichfokus

Röntgenröhre

Schaltung, Anode, Fokus

Brems- und Emissionsspektren von Röntgenröhren

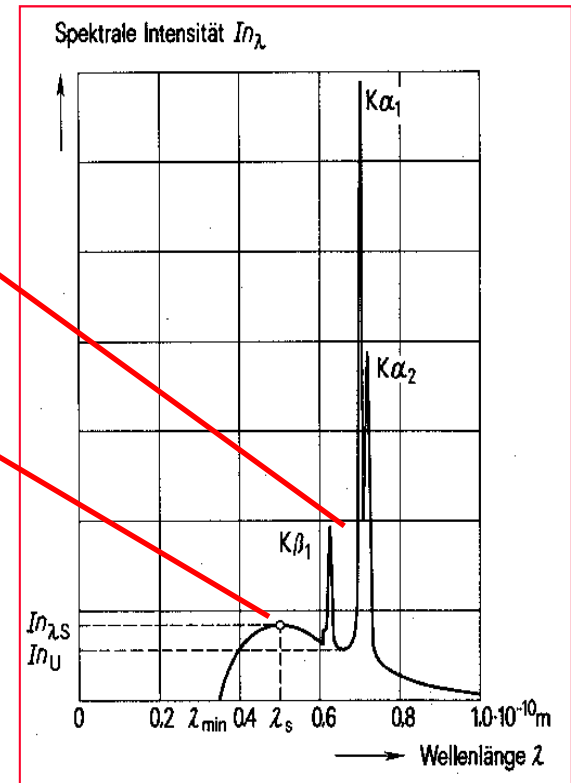


Bremsspektren (W)

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

**Charakteristische
Strahlung
(Linienspektrum)**

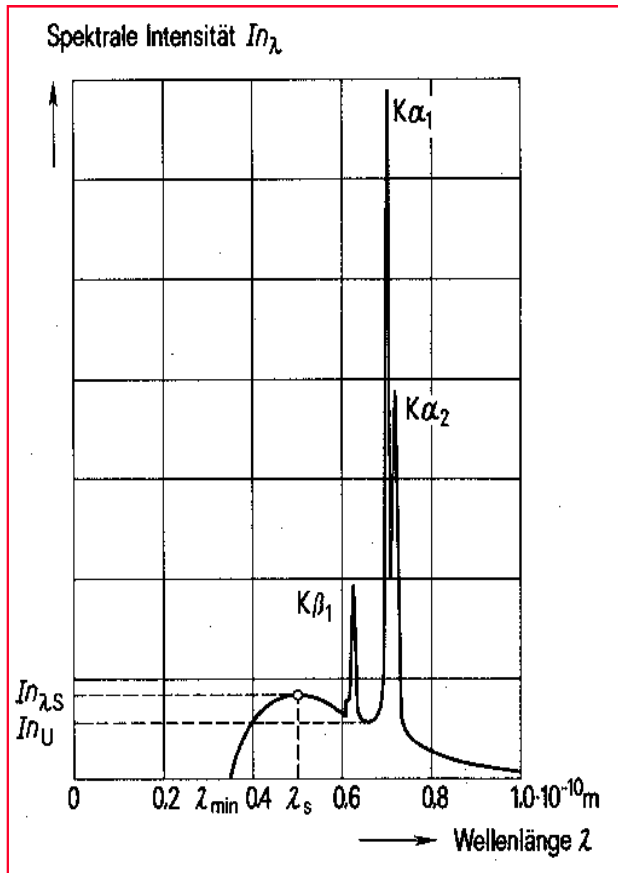
**Bremsstrahlung
(kontinuierliches
Spektrum)**



Brems- und Emissionsspektren (Mo)

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

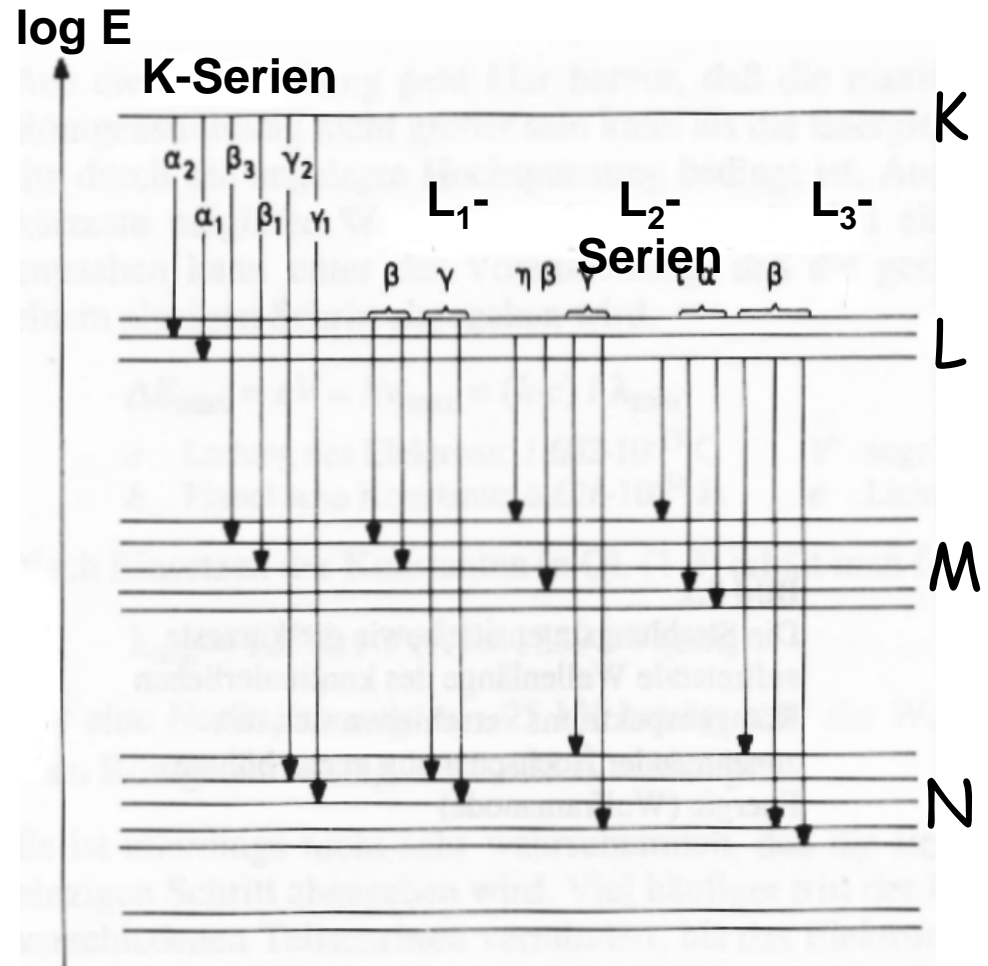
Emissionsspektrum einer Röntgenröhre



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 α | K α_1 | K α_2 | K β |
|----------|----------|------------|--------------|--------------|-----------|
| 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 = 10⁻¹⁰ 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}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 α -Strahlen.
- Natürliche Strahlenbelastung: $\sim 2,5$ mSv/Jahr (kosmisch ~ 1 mSv, terrestrisch ~ 1 mSv, sonstige $\sim 0,5$ mSv), das im Körper des Menschen enthaltene ^{40}K liefert z.B. ~ 4500 Bq ($\sim 0,18$ mSv/Jahr).
- Medizinische Strahlenbelastung: $\sim 1,5$ mSv/Jahr (z.B. Magen/Darm-Untersuchung ~ 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 (Bundesamt für Strahlenschutz)

Strahlenschutz erfordert Abschirmung

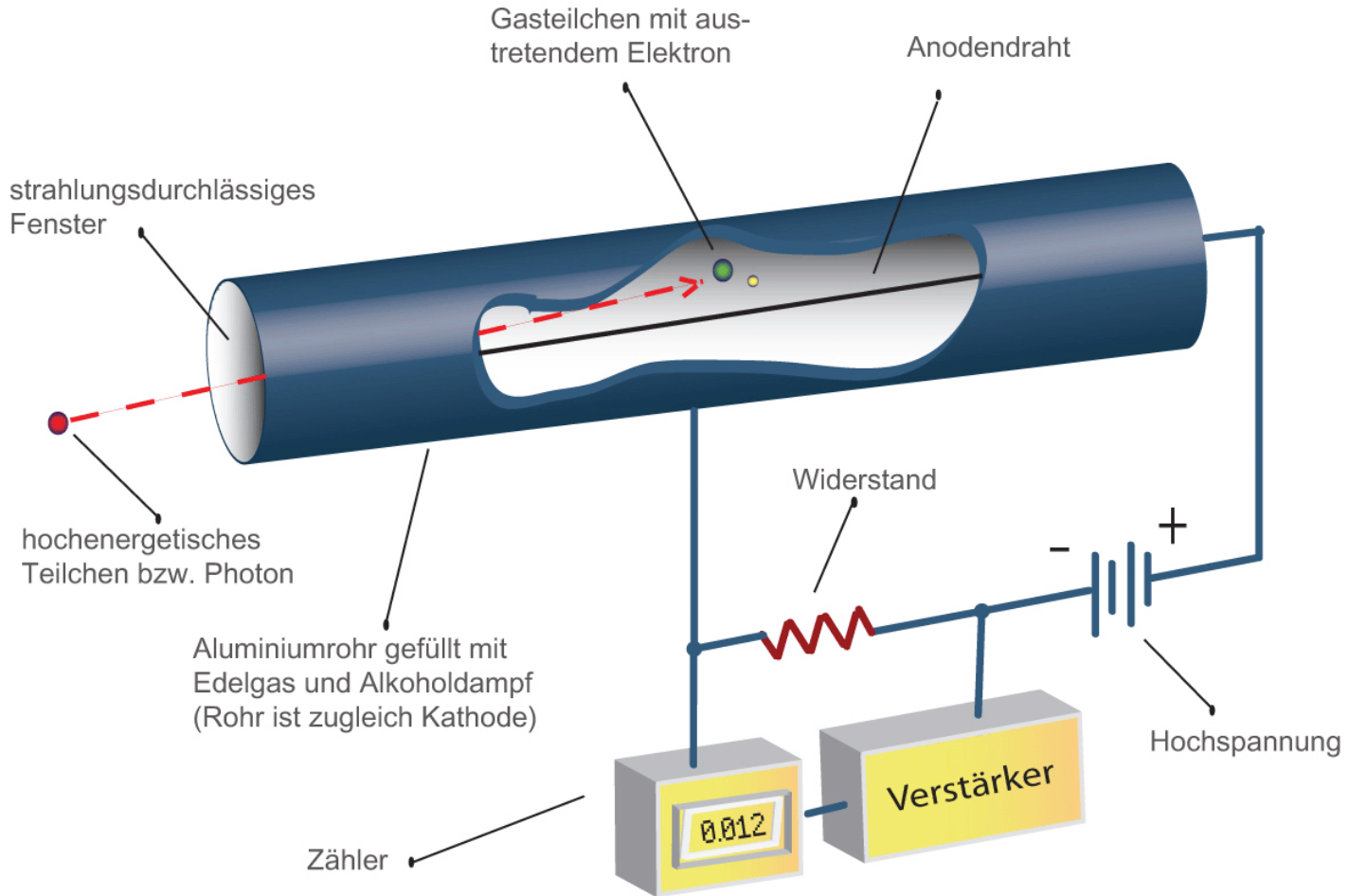


Röntgenröhre



Röhre mit Röhrenhaube

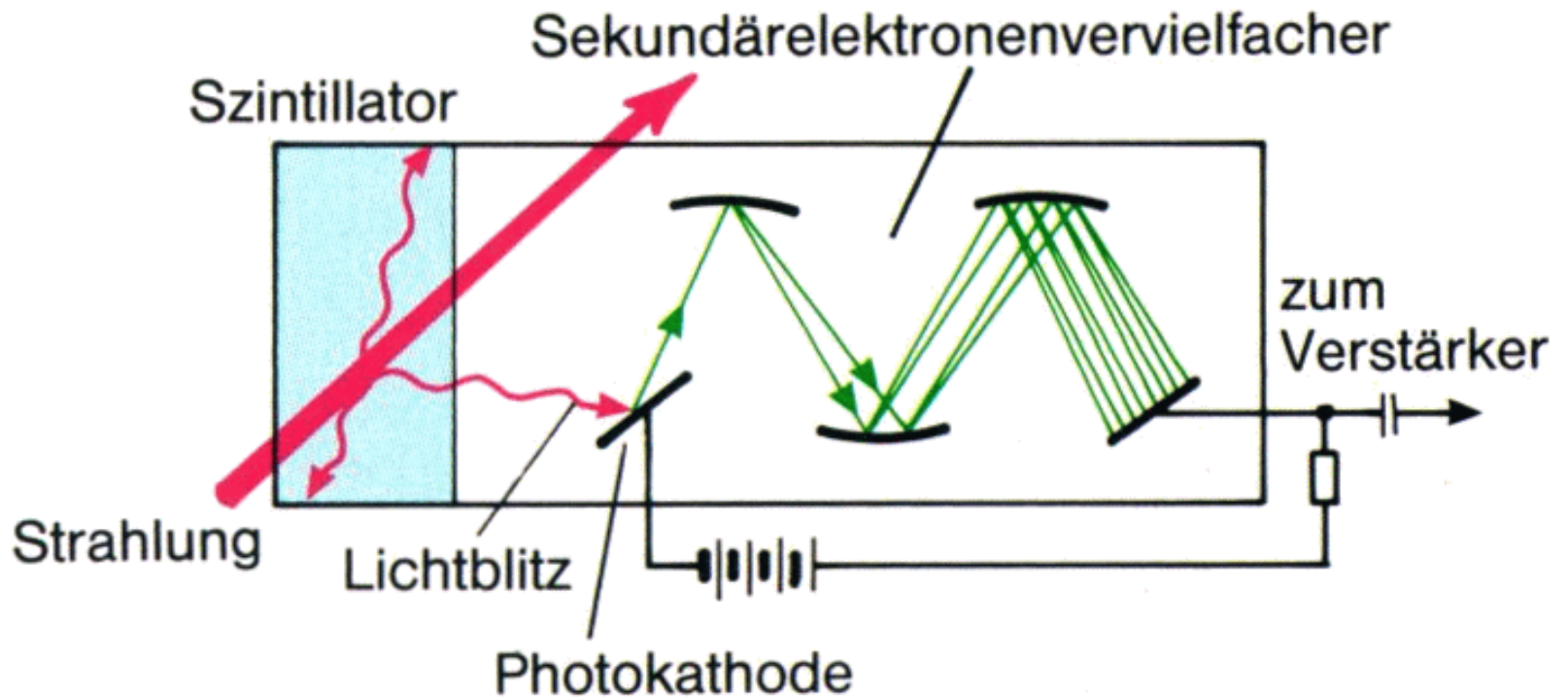
Röntgendetektoren



Klassischer Detektor: Geiger-Müller Zähler

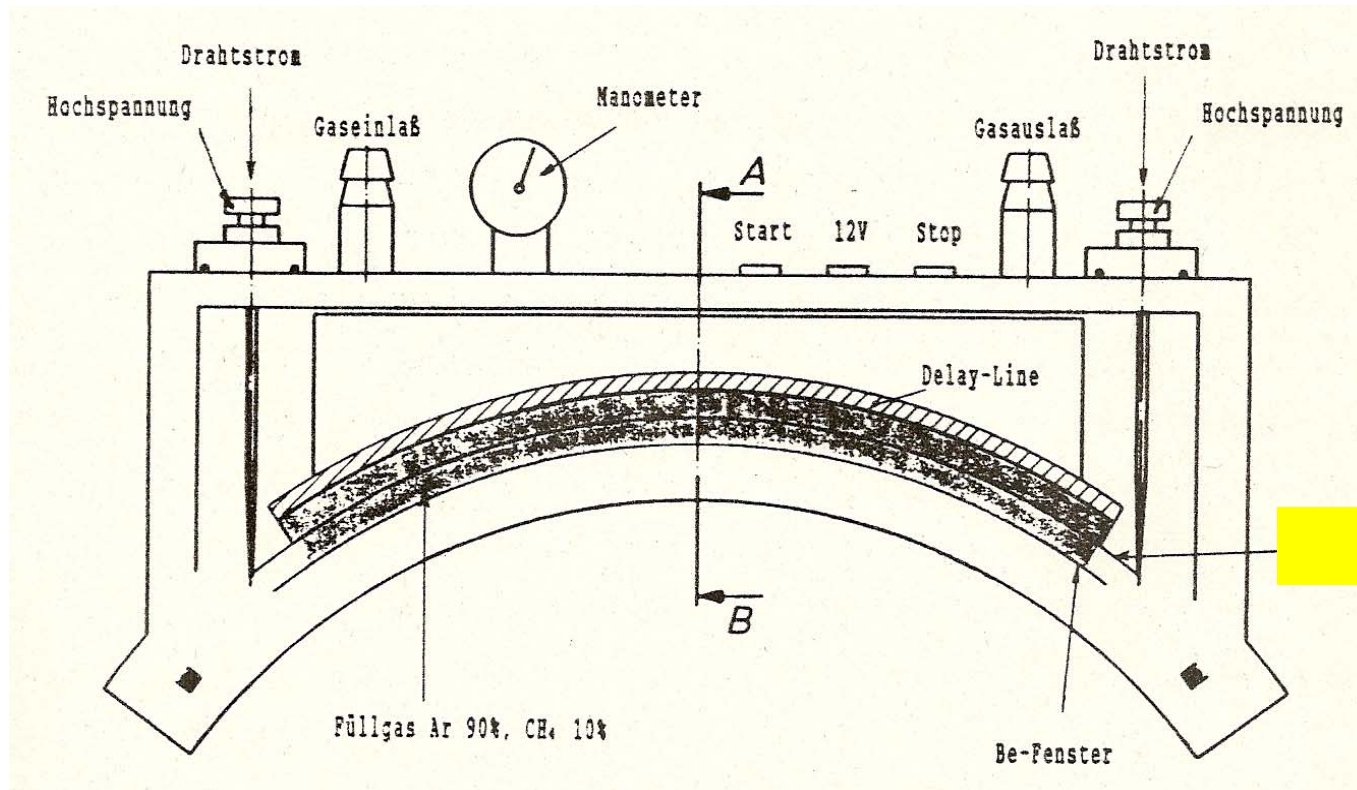
Röntgendetektoren

Szintillationszähler



Moderner Detektor: Szintillationszähler

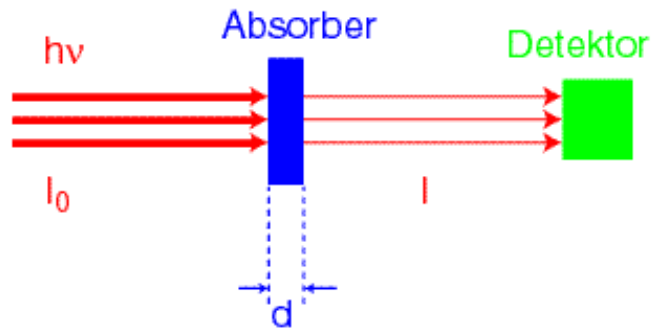
Röntgendetektoren



Moderner orts-empfindlicher Detektor
Ein- oder zweidimensionale Erfassung des Winkels oder Ortes,
unter dem die Röntgenstrahlen gebeugt werden

Absorption von Röntgenstrahlung

- Abschwächung durch Absorber



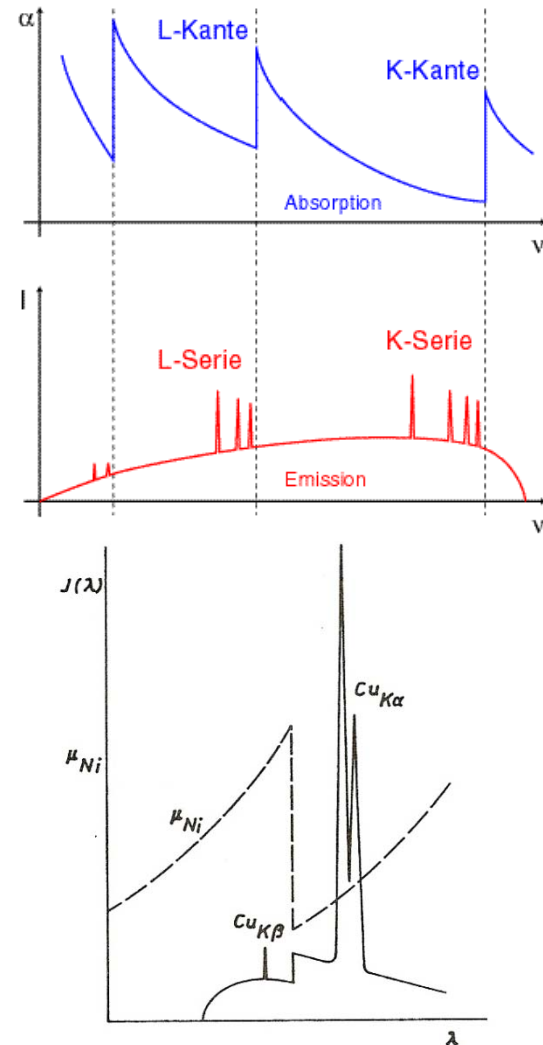
$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha d}$$

- Absorptionskoeffizient α
- Halbwertsdicke

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

Absorption von Röntgenstrahlung

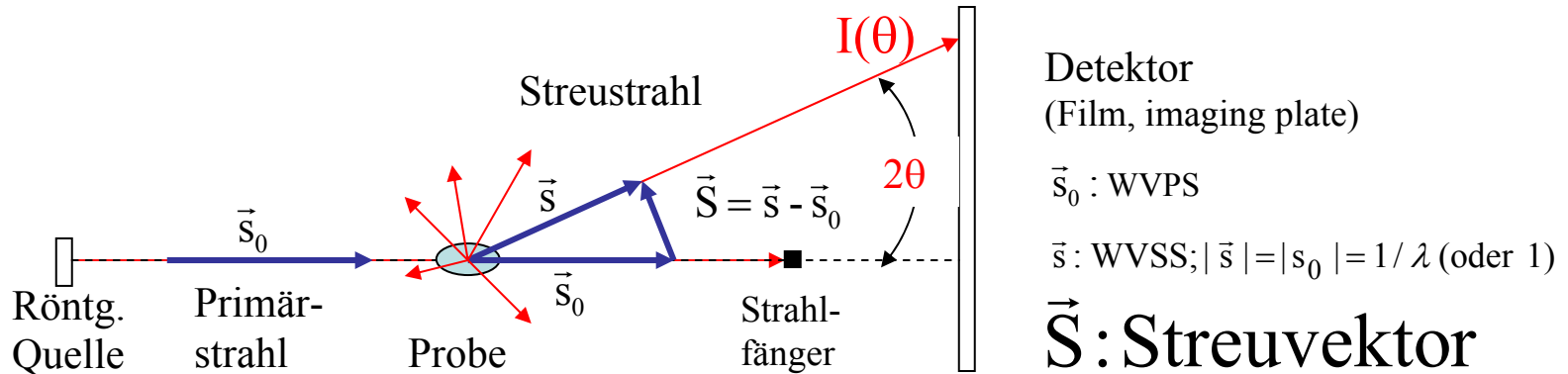
- Spektrum: Absorptionskanten



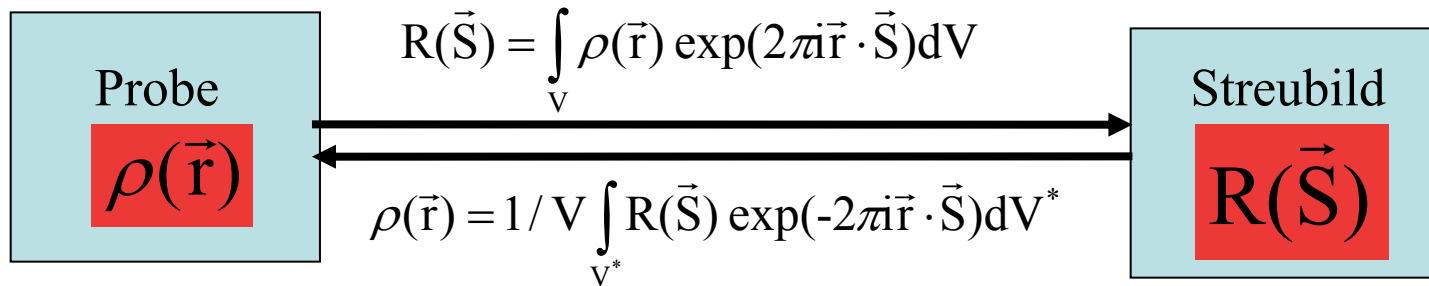
Filterwirkung einer Ni-Folie für Cu- K_α Strahlung (Monochromatisierung)

Streuung von Röntgenstrahlen

(Gas, Flüssigkeit, Glas, Einkristall/Kristallpulver)



Beugungsbild \equiv Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung

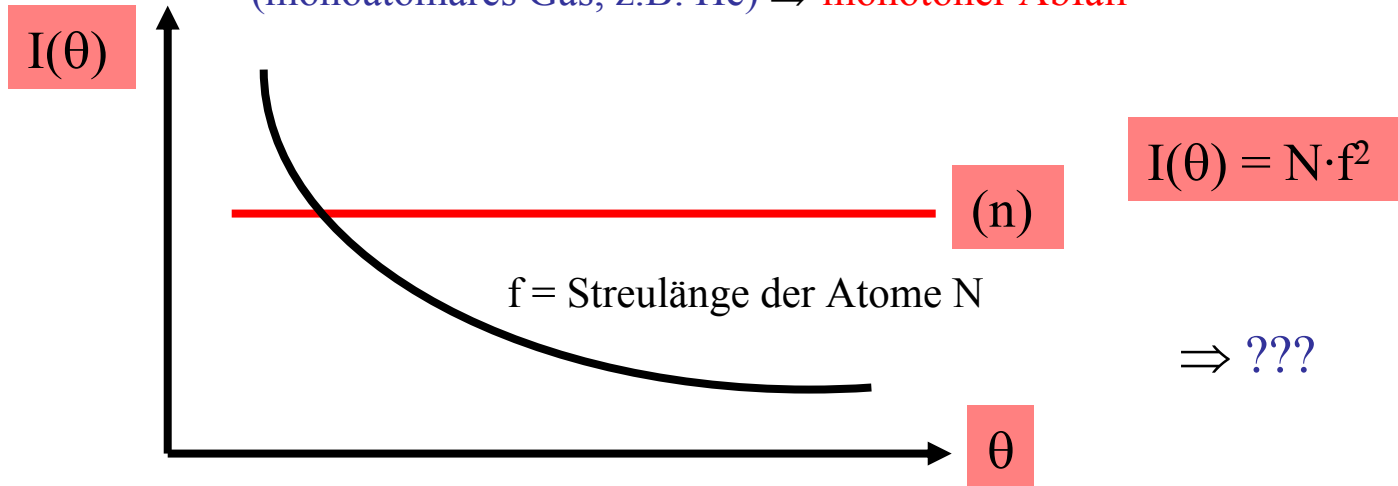


V : Probenvolumen \vec{r} : Raumvektor R : Streuamplitude

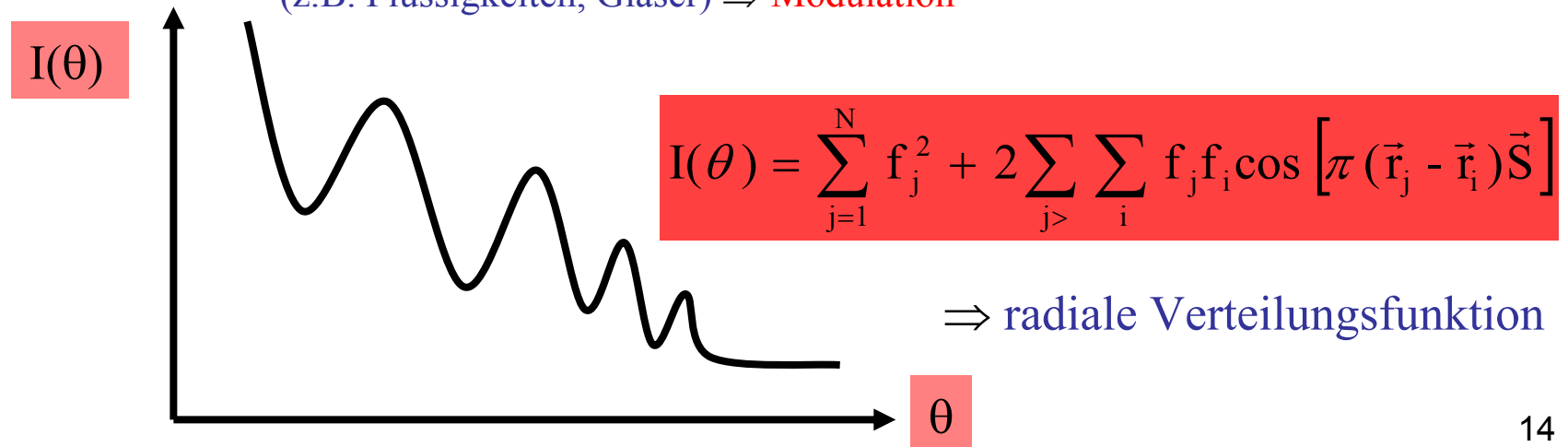
\vec{S} : Streuvektor = Vektor im Fourier- (Impuls-) Raum, $|R(\vec{S})|^2 \approx I_{hkl}$

Streuung an einer amorphen Probe

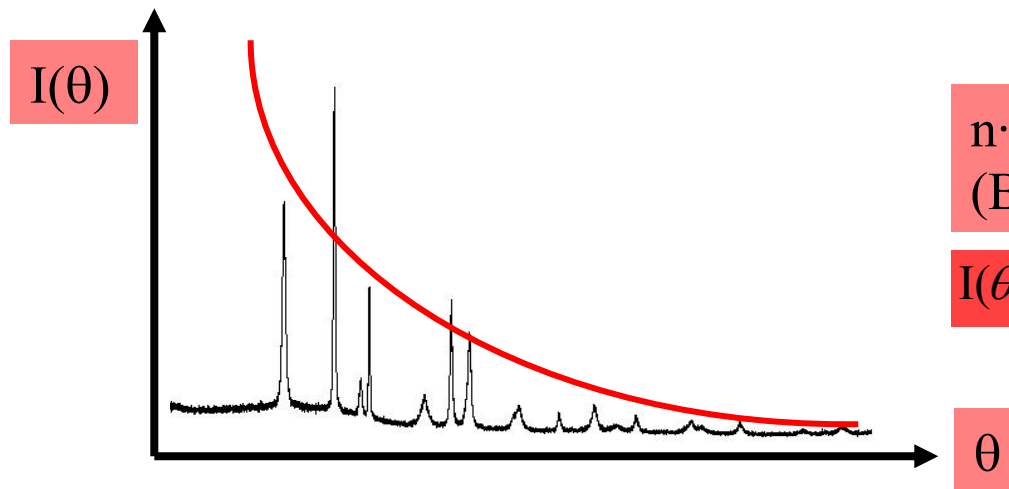
keine Fernordnung, keine Nahordnung
(monoatomares Gas, z.B. He) \Rightarrow **monotoner Abfall**



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



Streuung an einer kristallinen Probe



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

(Bragg-Gleichung)

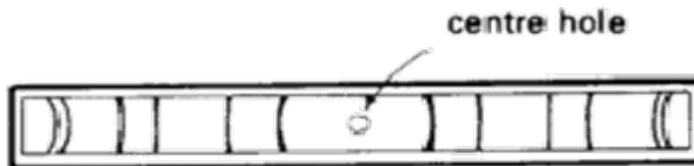
$$I(\theta) = f(f_j, \vec{r}_j)$$

Kristallpulver

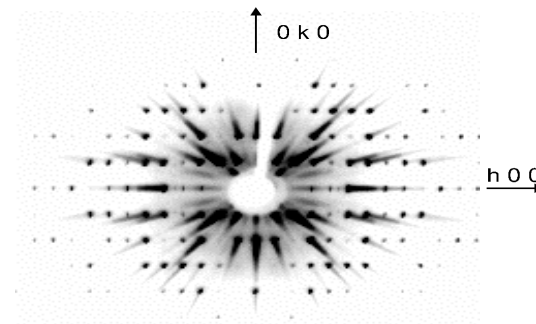
Orientierung statistisch, λ fest
 \Rightarrow Interferenzkegel

Einkristall

Orientierung oder λ variabel
 \Rightarrow Interferenzpunkte (Reflexe)



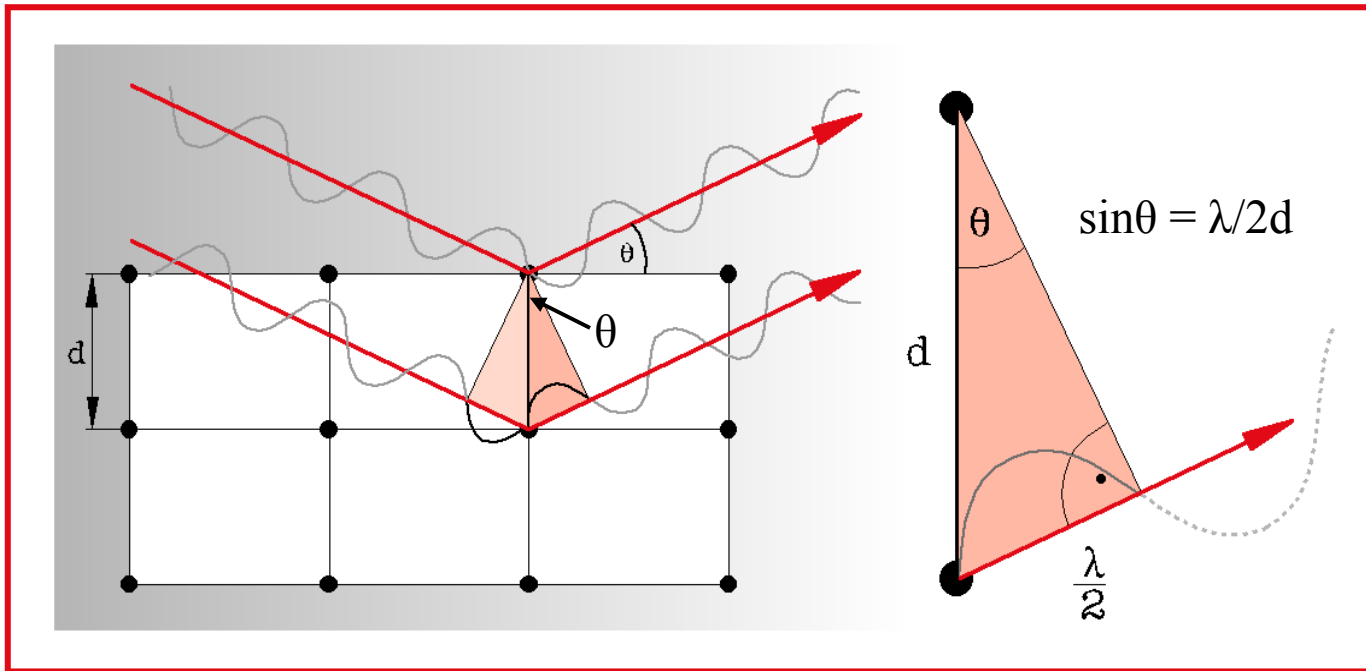
Debye-Scherrer-Diagramm



Präzessions-Diagramm

RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (XRD)

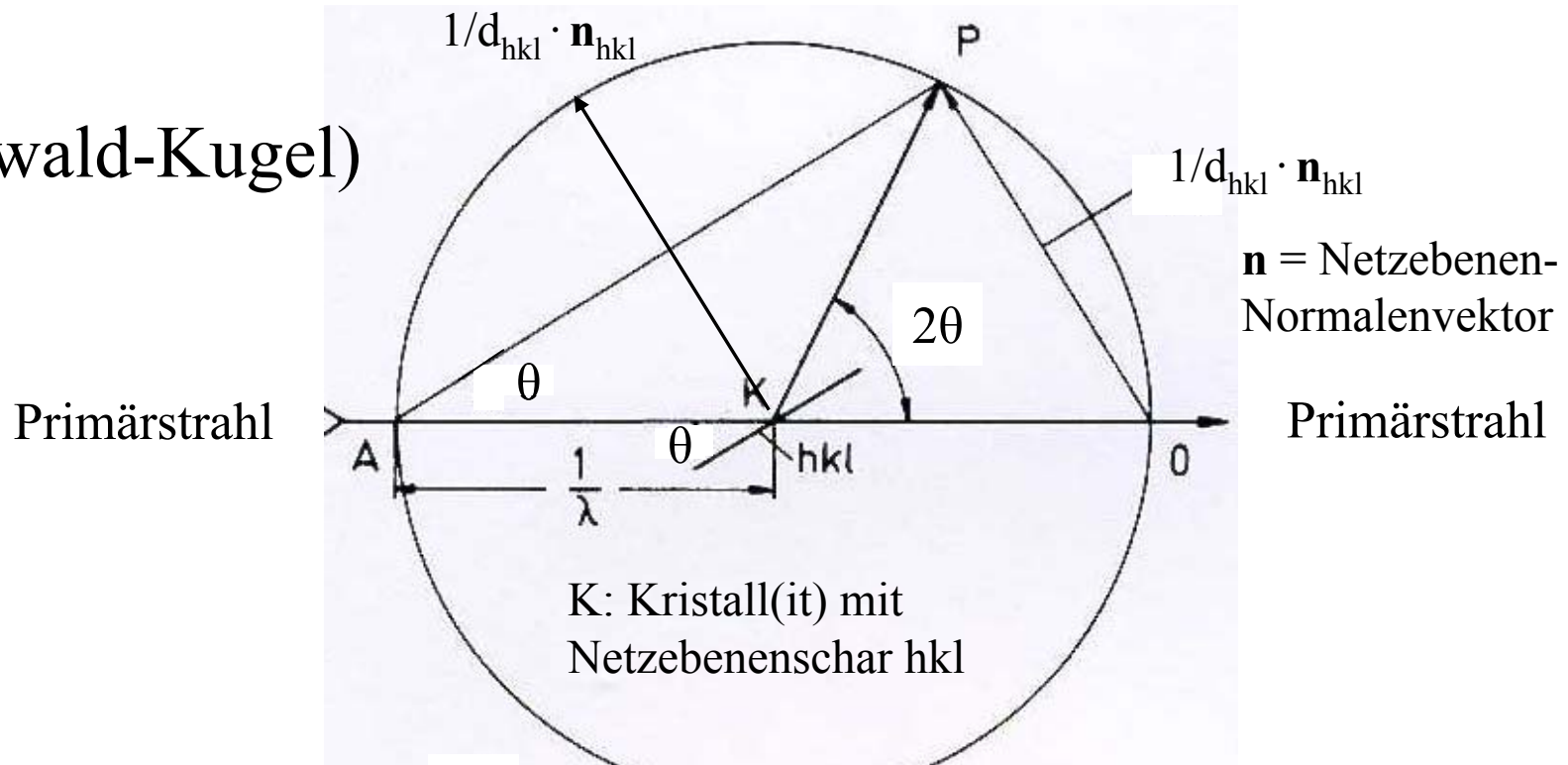
Die von einem Kristall gestreute Röntgenstrahlung wird nur für die Strahlen nicht vollständig ausgelöscht, die „in Phase“ sind also eine Phasendifferenz von genau $n \cdot \lambda$ aufweisen → **positive Interferenz**.



→ 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)



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

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 λ getroffen.

RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (XRD)

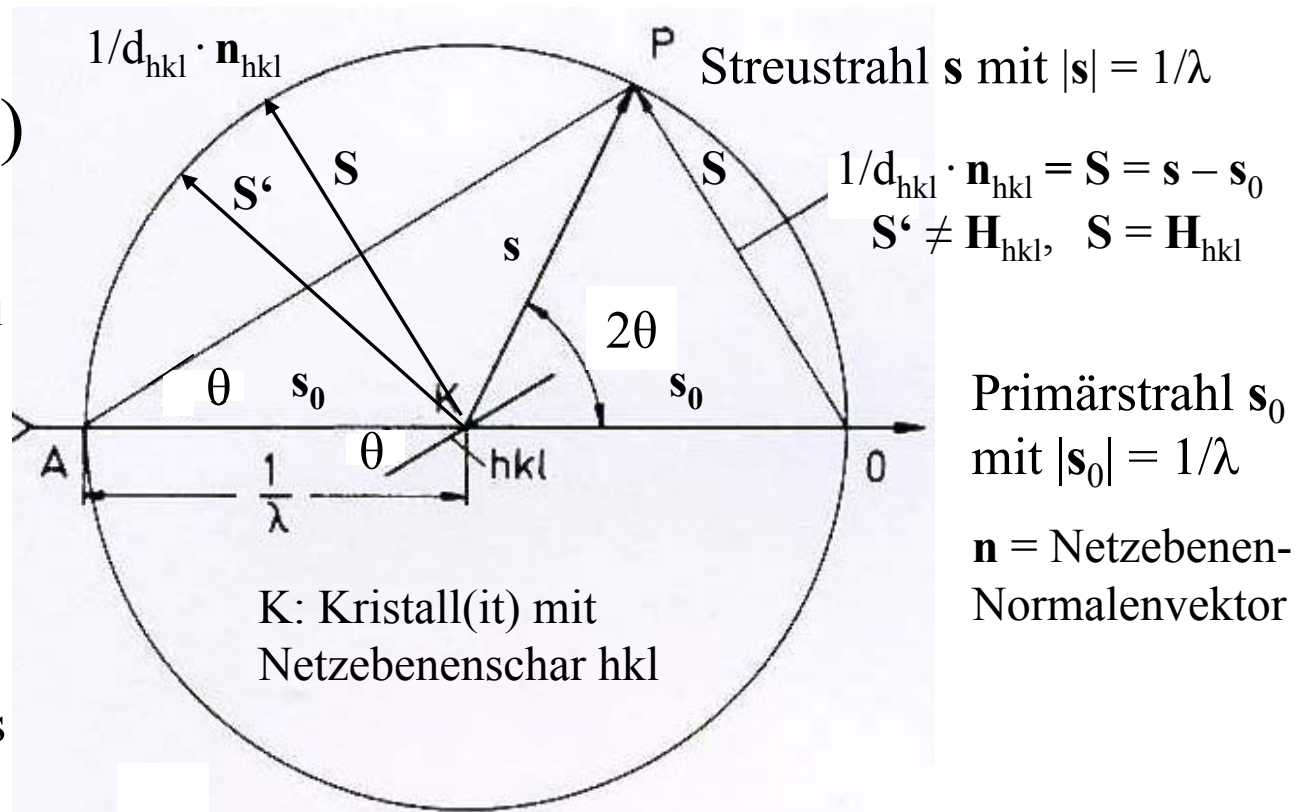
(Ewald-Kugel)

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

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

Satz des Thales

Satz des Pythagoras



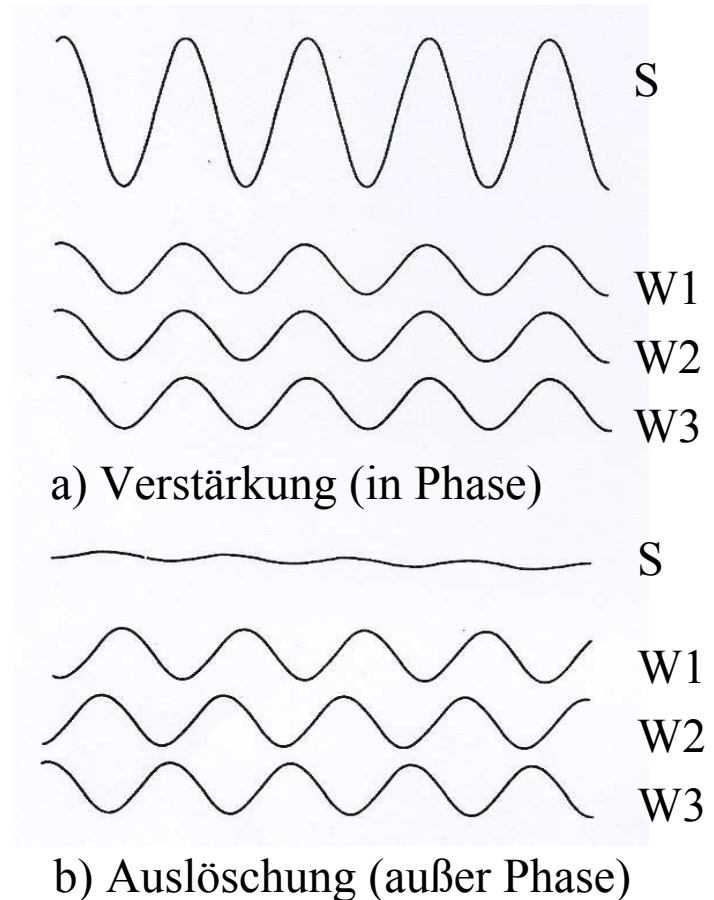
Der Ursprung des mit dem Kristall(it) verbundenen reziproken Gitters sei entlang dieses Röntgenstrahls (Primärstrahl \mathbf{s}_0) auf den Umfang der Kugel (um \mathbf{s}_0) parallel verschoben. Dann ist die Bragg-Gleichung immer dann erfüllt, wenn der Streuvektor $\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$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

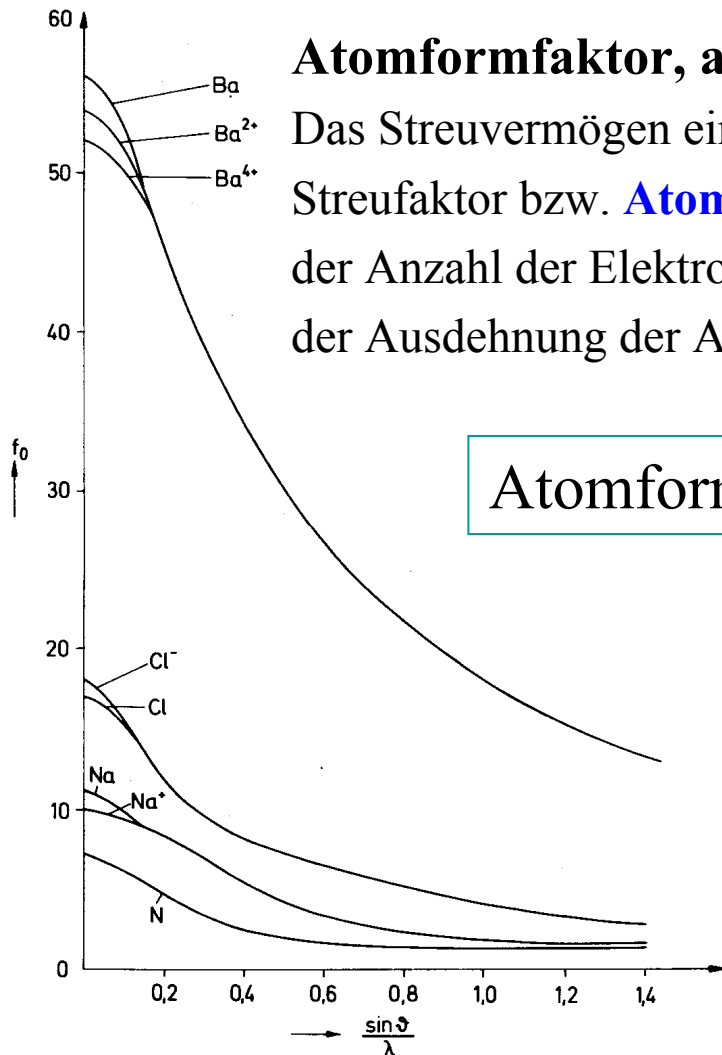


Überlagerung (Interferenz) von Röntgenstrahlen

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

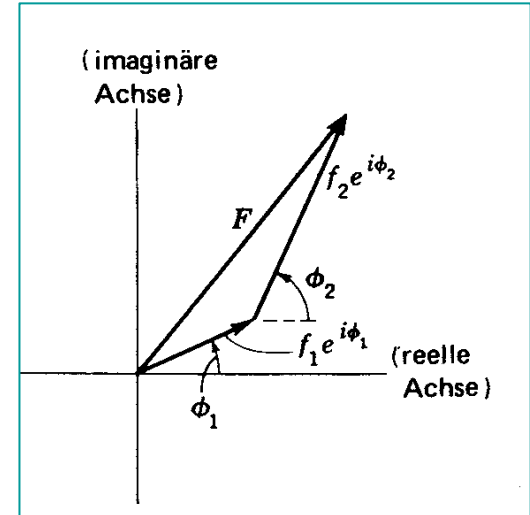
Das Streuvermögen **aller** Atome einer Elementarzelle wird durch den **Strukturfaktor** F_{hkl} beschrieben und ist (für $\theta = 0$) proportional zur Summe der Streubeiträge aller Atome der Elementarzelle. F_{hkl} ist für jede Netzebenenschar charakteristisch und im allgemeinen Fall eine komplexe 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: $\mathbf{I}_{hkl} \sim |\mathbf{F}_{hkl}|^2$.

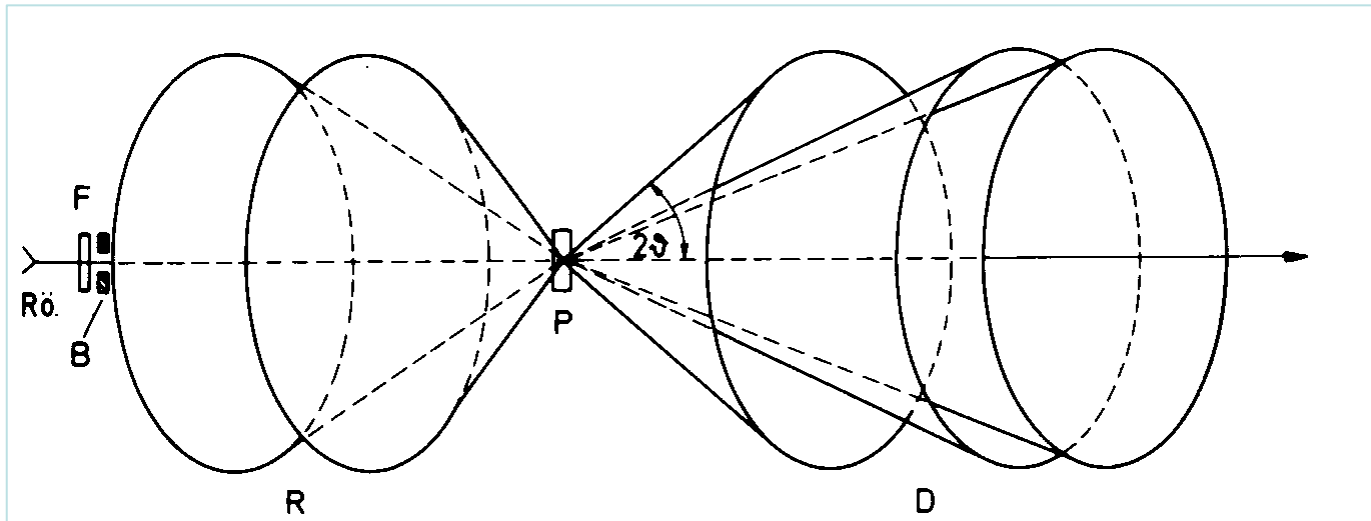
Die **Strukturamplituden** können nach Korrektur für Absorptions-, Extinktions-, Lorentz- und Polarisierungseffekte (\rightarrow **Datenreduktion**) aus den Streuintensitäten berechnet werden :

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

(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 θ_{hkl})

Aus dem Beugungswinkel θ_{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)

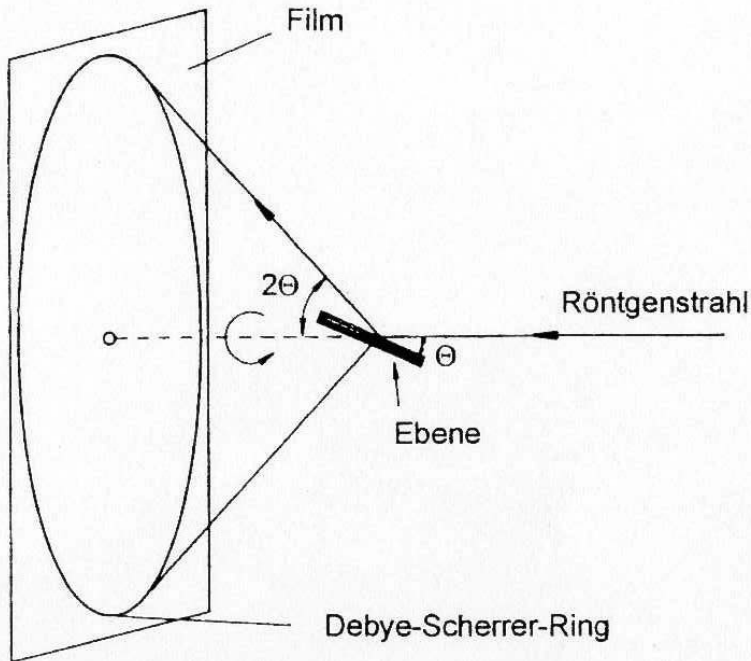
Beugungskegel (Reflexe) mit zufällig oder symmetriebedingt gleichen d-Werten fallen zusammen. Symmetriebedingte Koinzidenzen → Flächenhäufigkeitsfaktoren

Flächenhäufigkeitsfaktoren für Pulververfahren

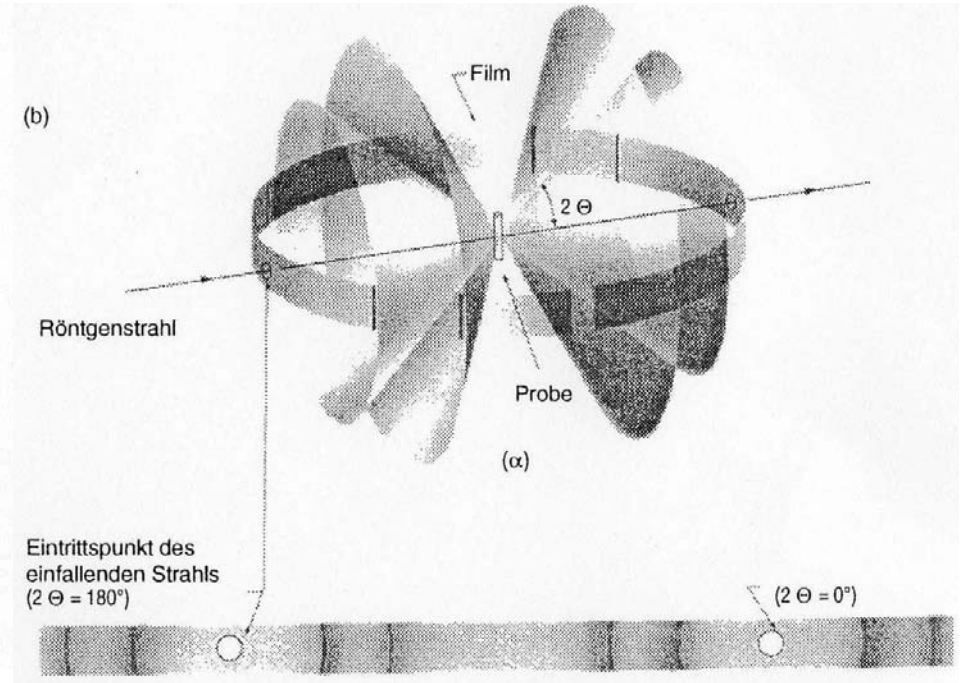
| <i>hkl</i> | kubisch | tetrag. | hexagonal | rhombisch | monoklin | triklin |
|------------|---------|---------|-----------|-----------|----------|---------|
| <i>hkl</i> | 48 | 16 | 24 | 8 | 4 | 2 |
| <i>hhl</i> | 24 | 8 | 12 | 8 | 4 | 2 |
| <i>hlh</i> | 24 | 16 | 24 | 8 | 4 | 2 |
| <i>lhh</i> | 24 | 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



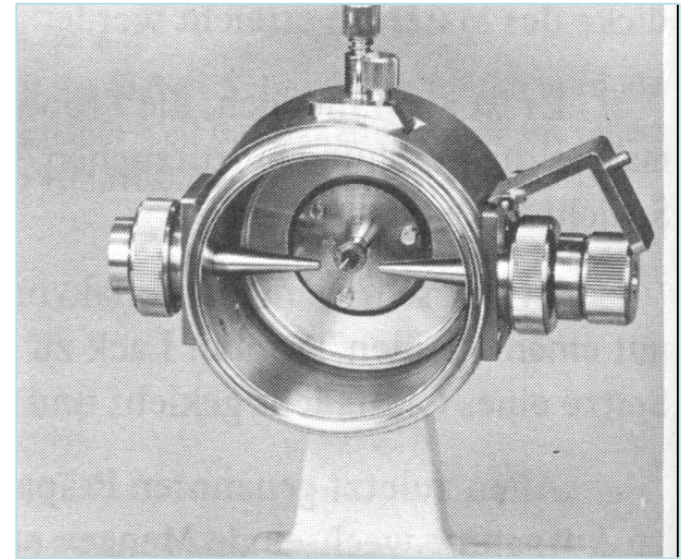
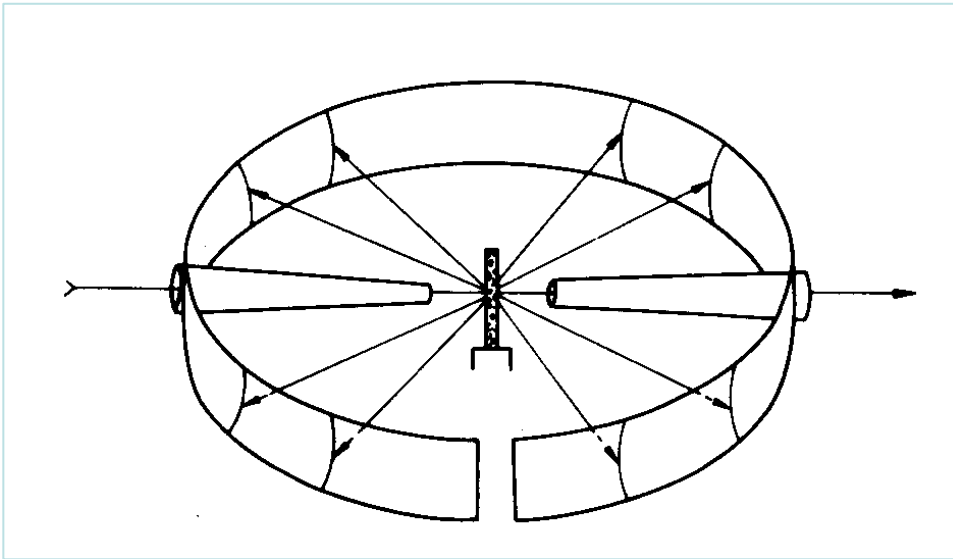
Debye-Scherrer-Aufnahme
mit ebenem Film



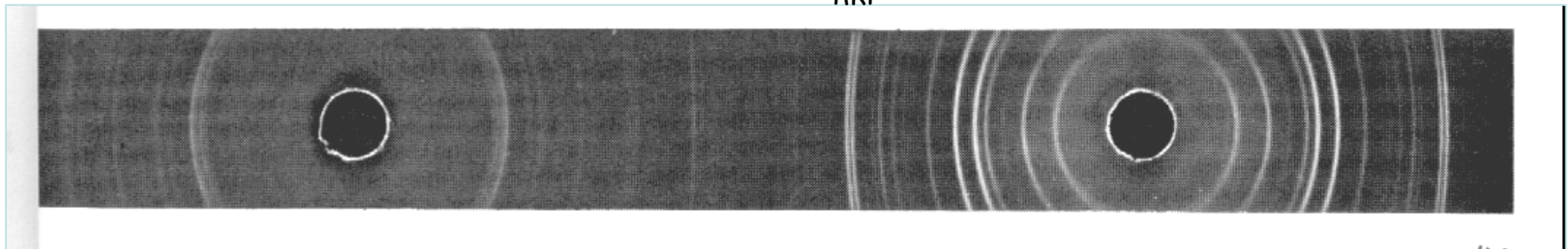
Debye-Scherrer-Aufnahme
mit zylindrischem Film

RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)

Debye-Scherrer-Geometrie



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

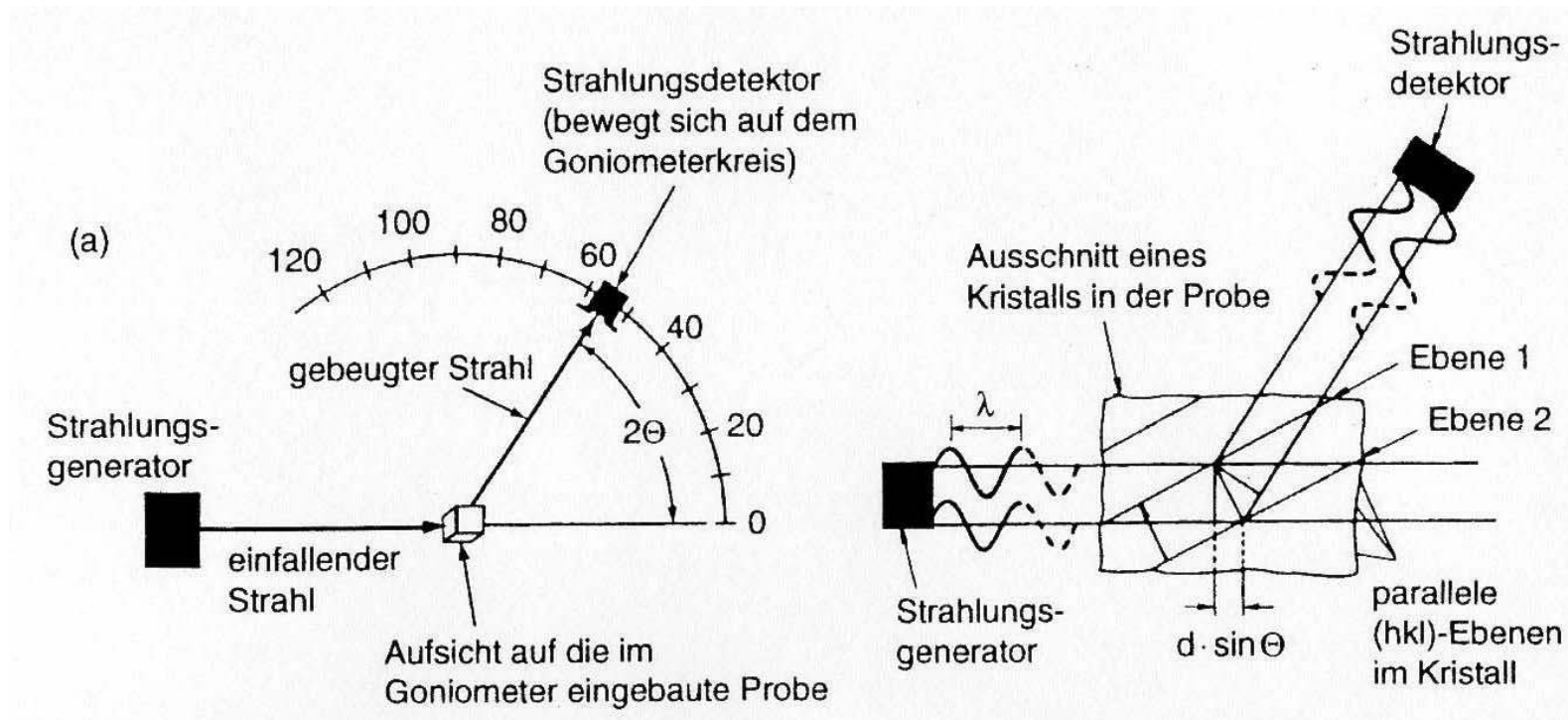


$$\leftarrow 360 - 4\theta_{hkl} \rightarrow$$

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

RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)

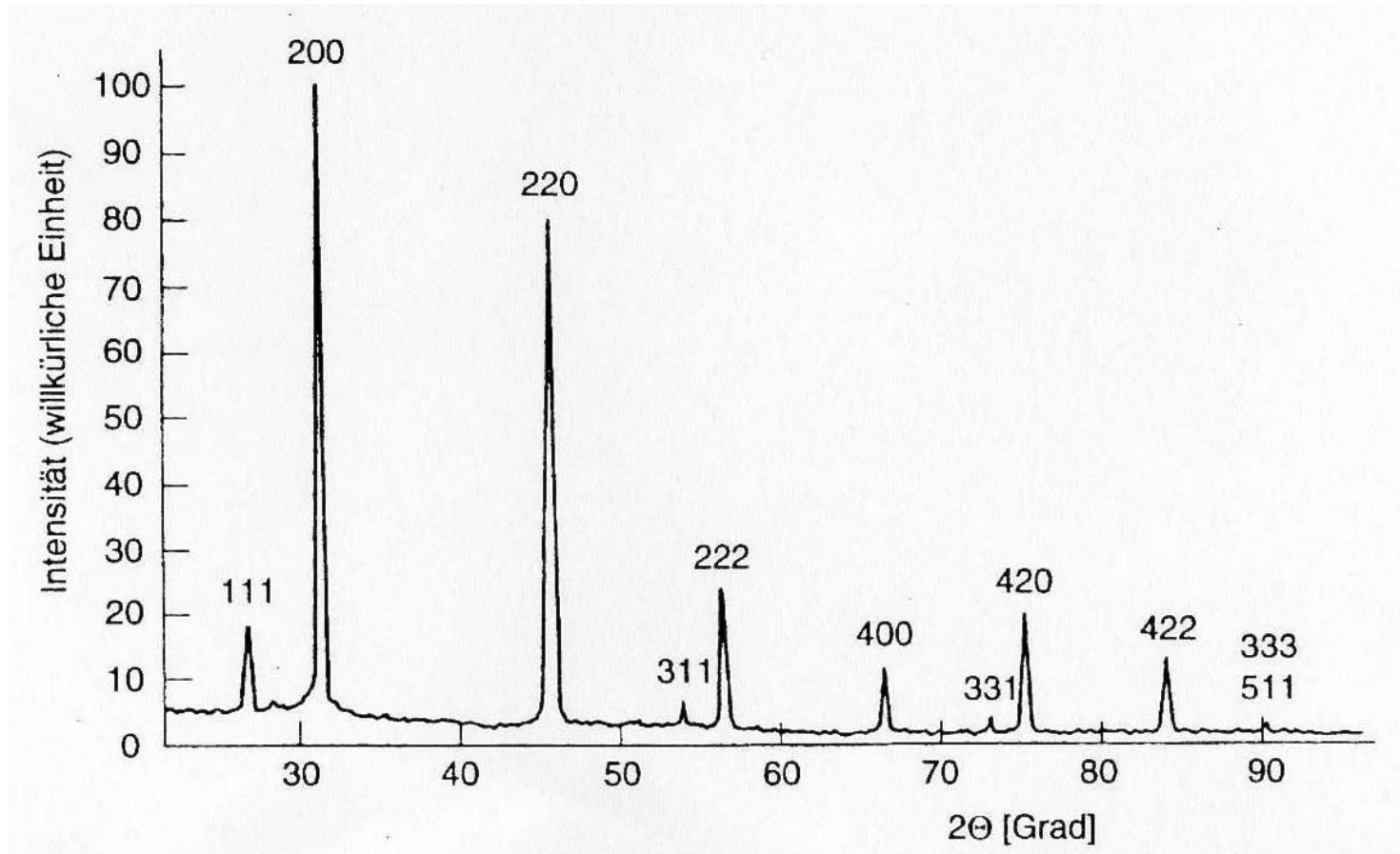
Röntgen-Pulverdiffraktometer



Röntgen-Pulverdiffraktometer und Beugungsgeometrie in der Probe

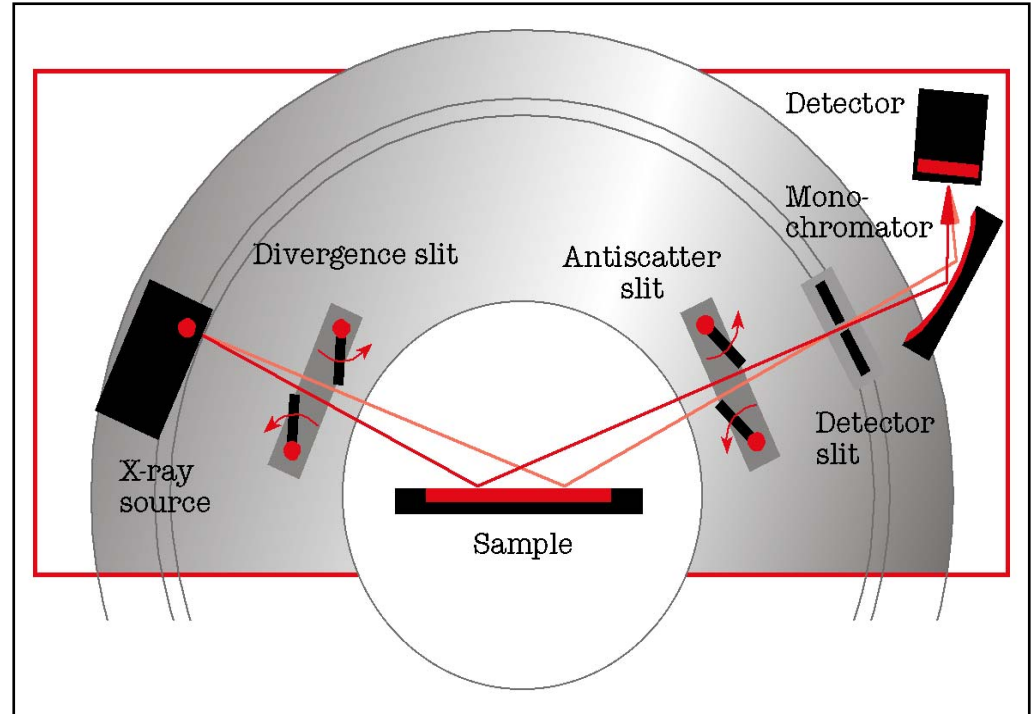
RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)

Röntgen-Pulverdiffraktometer



Röntgenpulverdiffraktogramm bzw. Beugungsdiagramm

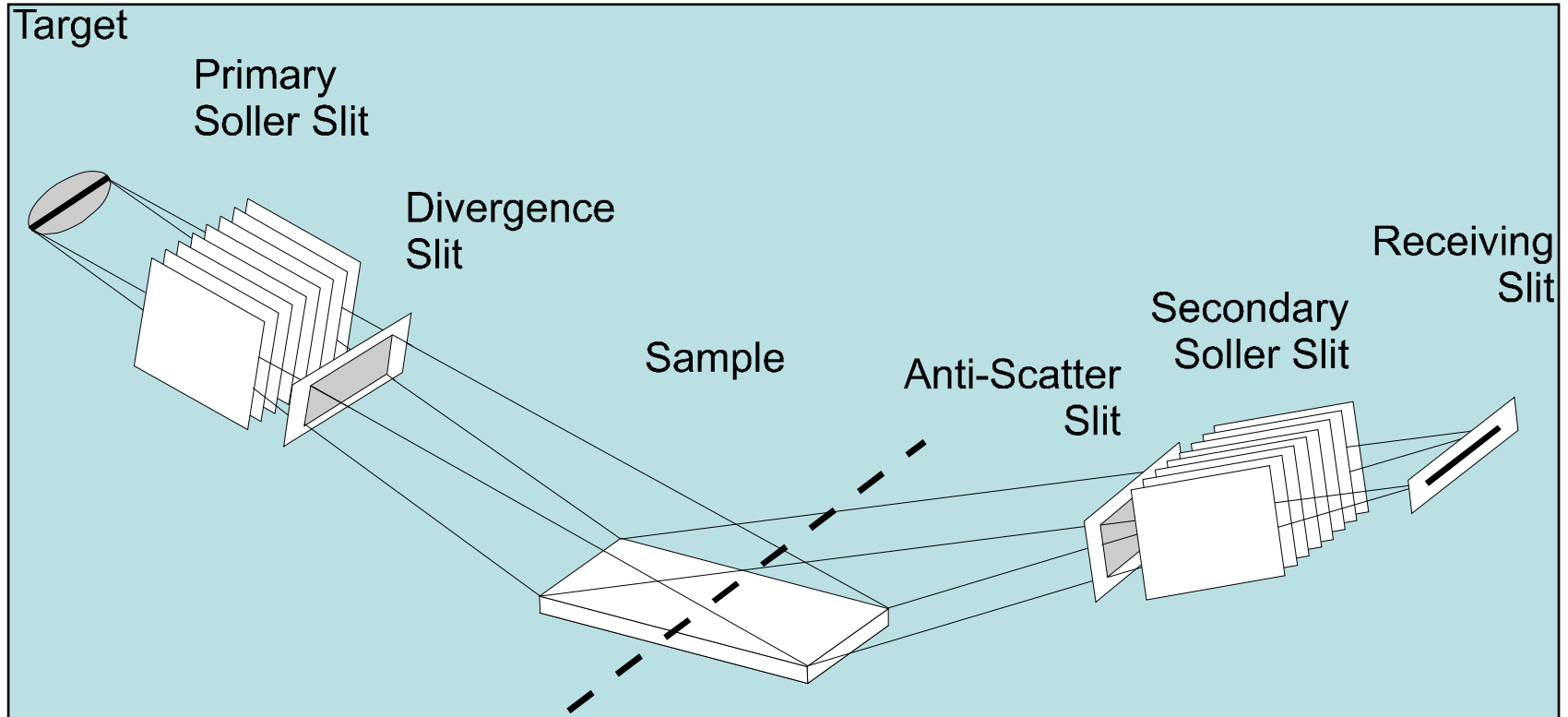
RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)



Pulverdiffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie

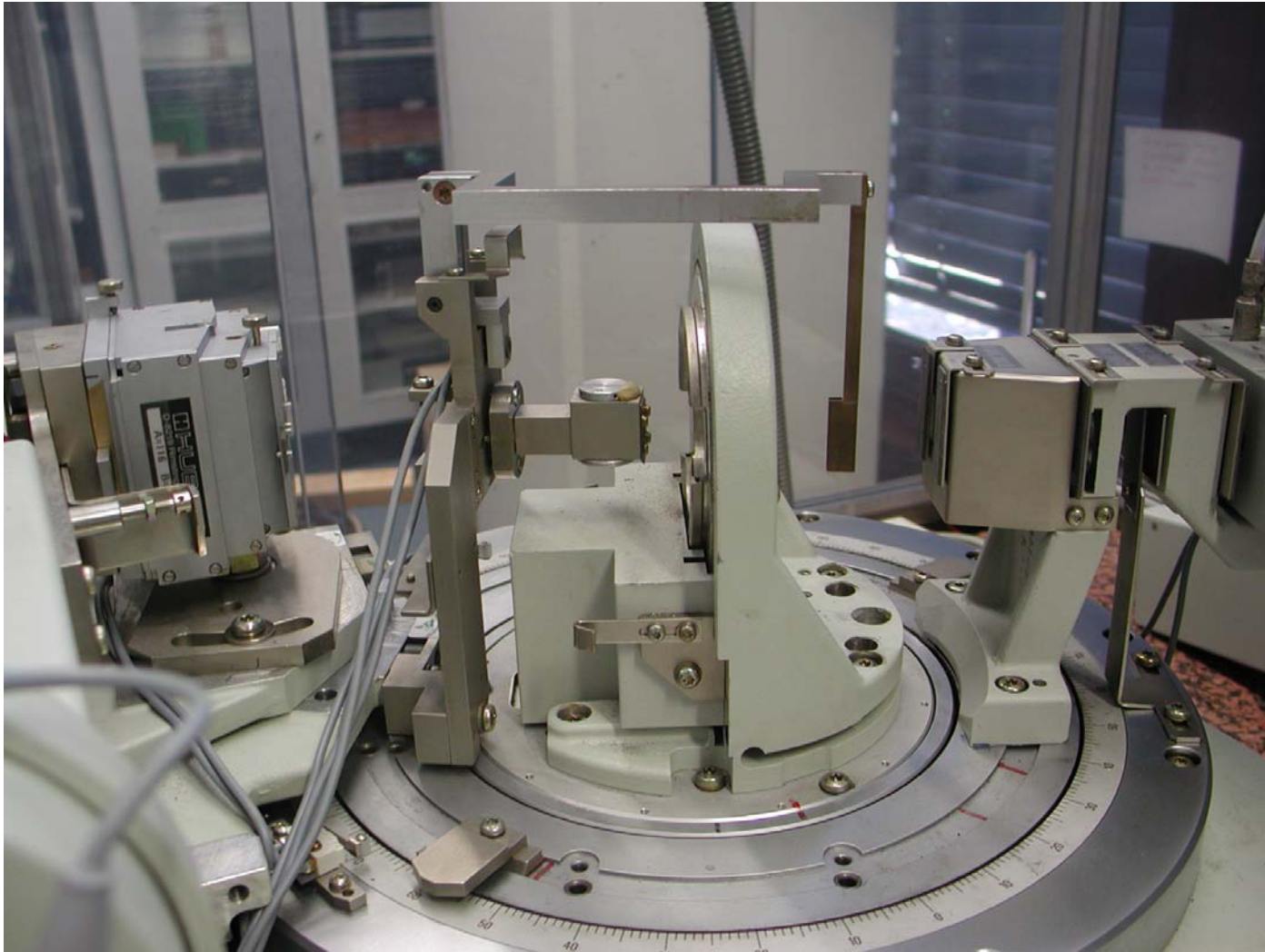
- Probennormale halbiert Winkel zwischen Primär- und Streustrahlrichtungen.
- Probe steht fest, Röhre und Detektor drehen sich um Winkel θ gegeneinander.
 - Röhre steht fest, Probe bzw. Detektor drehen sich um Winkel θ , bzw. 2θ in gleiche Richtung.

RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)



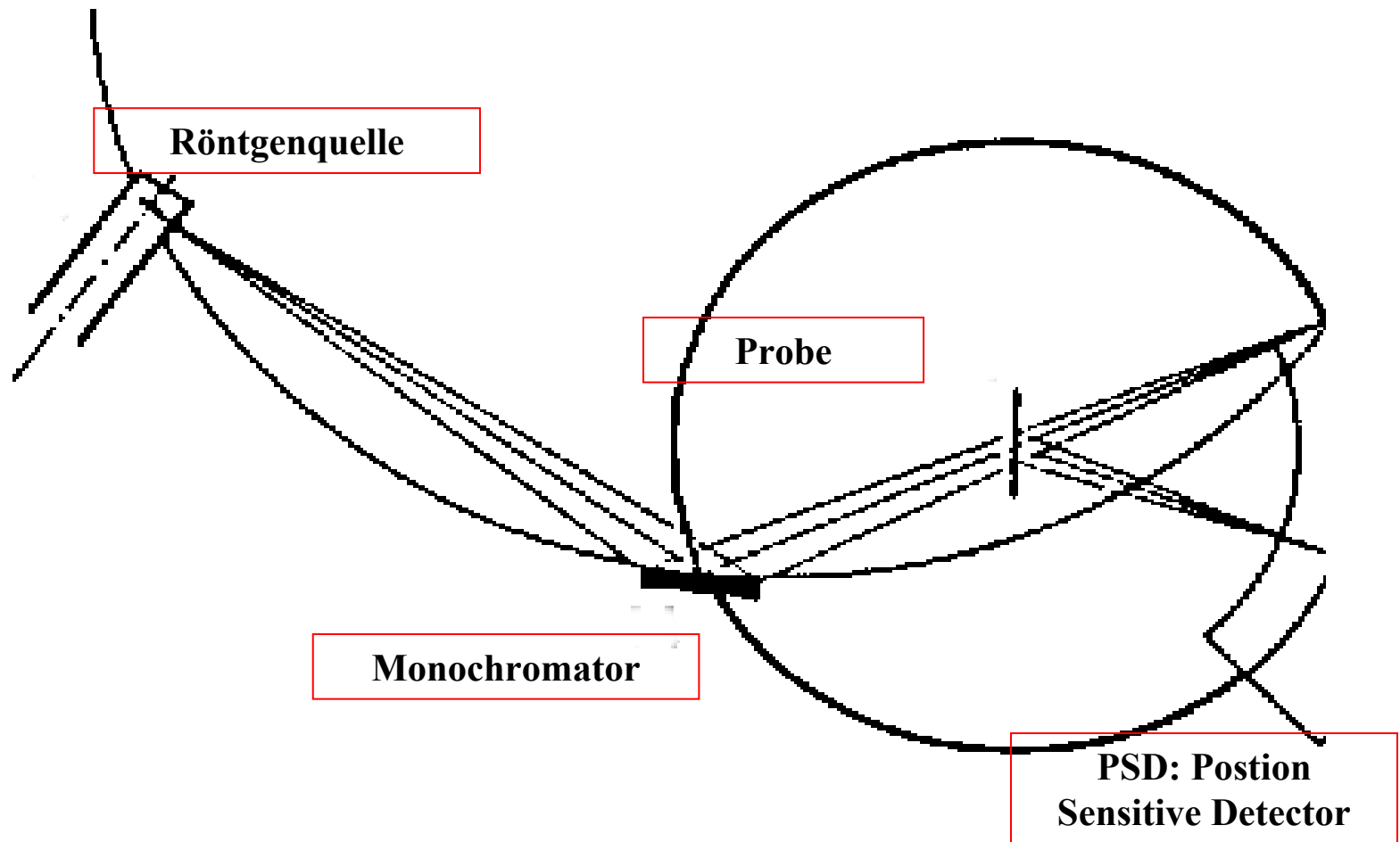
Strahlengang für Bragg-Brentano-Geometrie

RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)



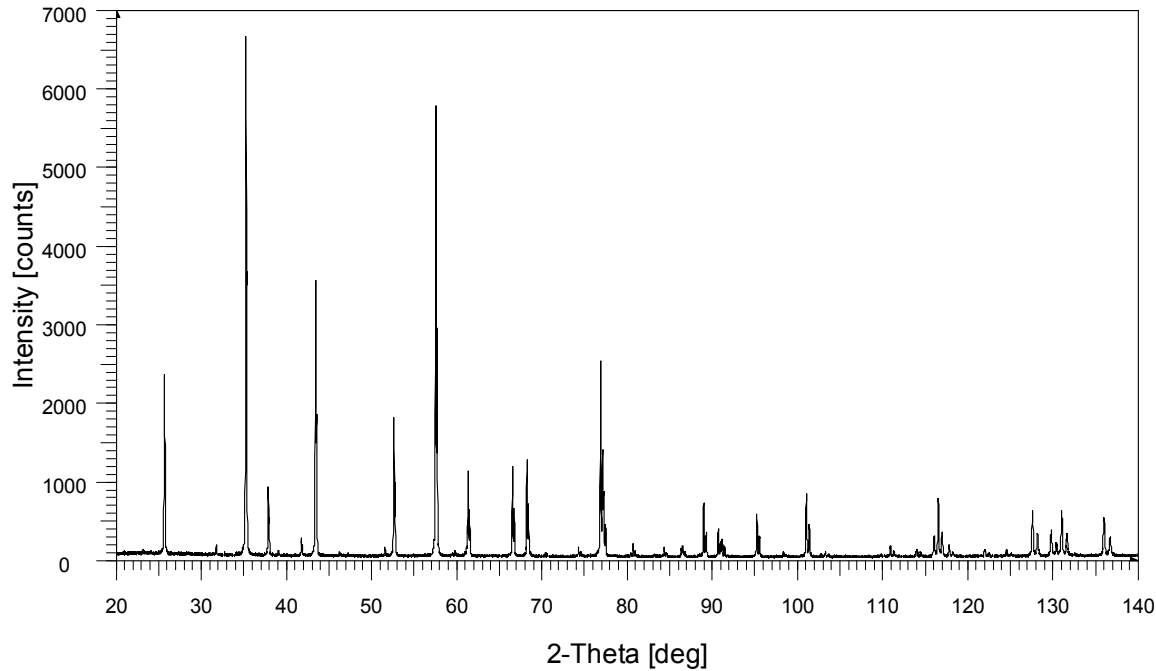
Pulver-Diffraktometer Bruker Axis D 5000

RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)



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

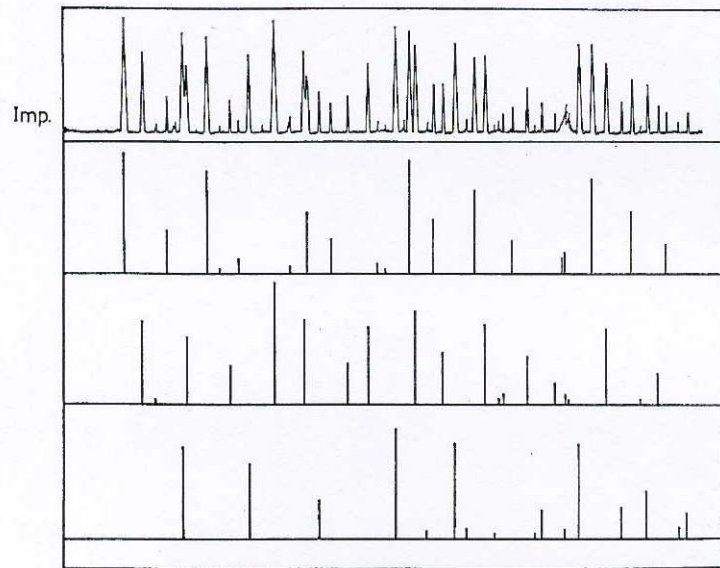
RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)



- **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 ₃) ₂ ★ | | | | | |
|---|---------------------|-------------------------|---------|-------|------------------------------------|-----|-------|------------------|---------|--|
| 1/1 ₁ | 100 | 80 | 70 | 20 | Barium Azide | | | | | |
| Rad. | λ | Filter | Diap. | d Å | I/I ₁ | hkl | d Å | I/I ₁ | hkl | |
| Cutoff | | 1/1 ₁ Visual | | 9.47 | 20 | 001 | 2.295 | 40 | 211 | |
| Ref. Tokar, Kirschner and Radl, Montash.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 | |
| Sys. Monoclinic | | S.G. | | 4.35 | 30 | 101 | 2.152 | 10 | 211 | |
| a ₀ 5.42 | b ₀ 4.39 | c ₀ 9.59 | A | 3.99 | 100 | 011 | 2.083 | 30 | 014 | |
| α | β 99.75° | γ | Z 2 | 3.39 | 60 | 110 | 2.046 | 10 | 114 | |
| Ref. Ibid. | | | Dx 3.25 | 3.27 | 20 | 102 | 2.030 | 10 | 120 | |
| | | | | 3.15 | 30 | 003 | 2.013 | 40 | 121 | |
| εα | nωβ | εγ | Sign | 3.08 | 70 | 111 | 1.992 | 60 | 213,022 | |
| 2V | D 3.22 | mp | Color | 2.943 | 20 | 103 | 1.961 | 30 | 121 | |
| Ref. Ibid. | | | | 2.909 | 80 | 112 | 1.952 | 30 | 212 | |
| | | | | 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 | | | | |

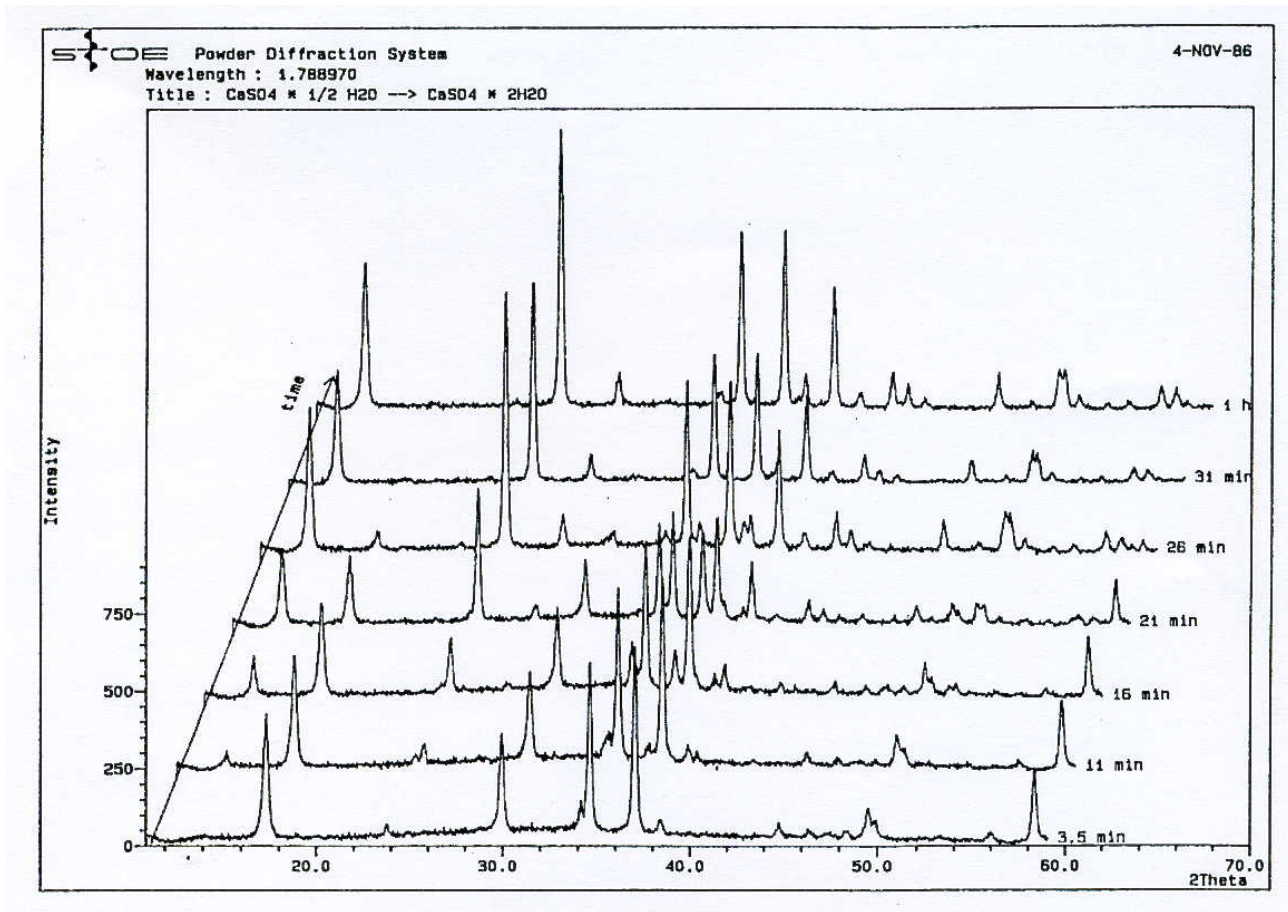
FORM T-2

Vergleich mit eigenen Dateien

Vergleich mit dem JCPDS

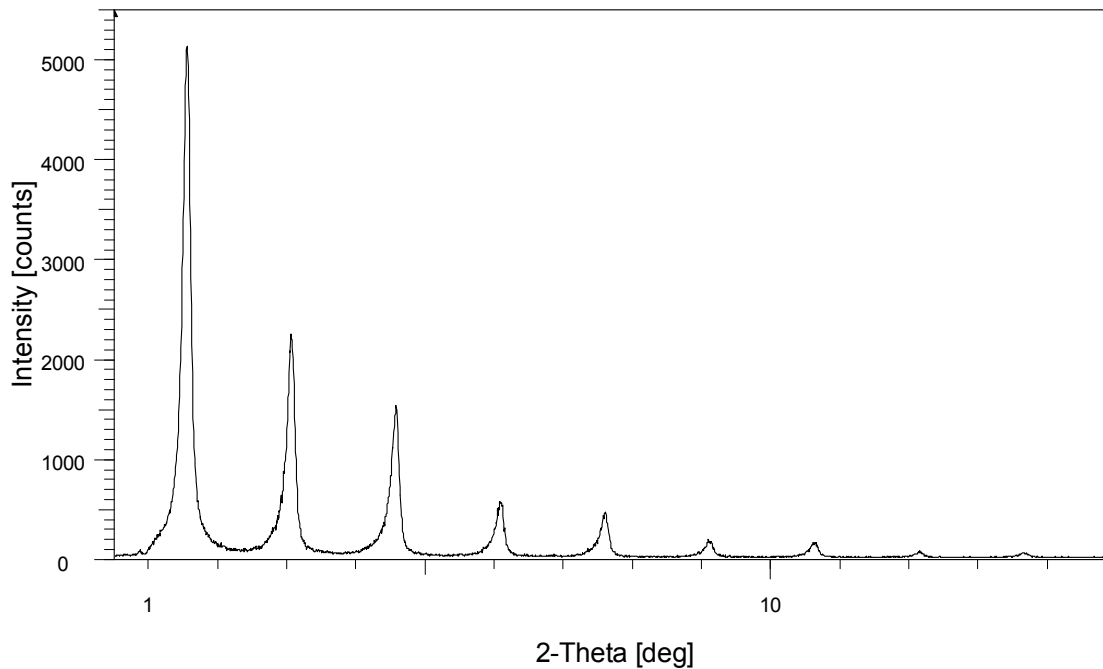
Phasenanalyse bzw. Substanzidentifizierung mittels XRPD
(JCPDF = Joint Committee of Powder Diffraction File)

RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)



Darstellung einer Phasenumwandlung mittels XRPD-Aufnahmen

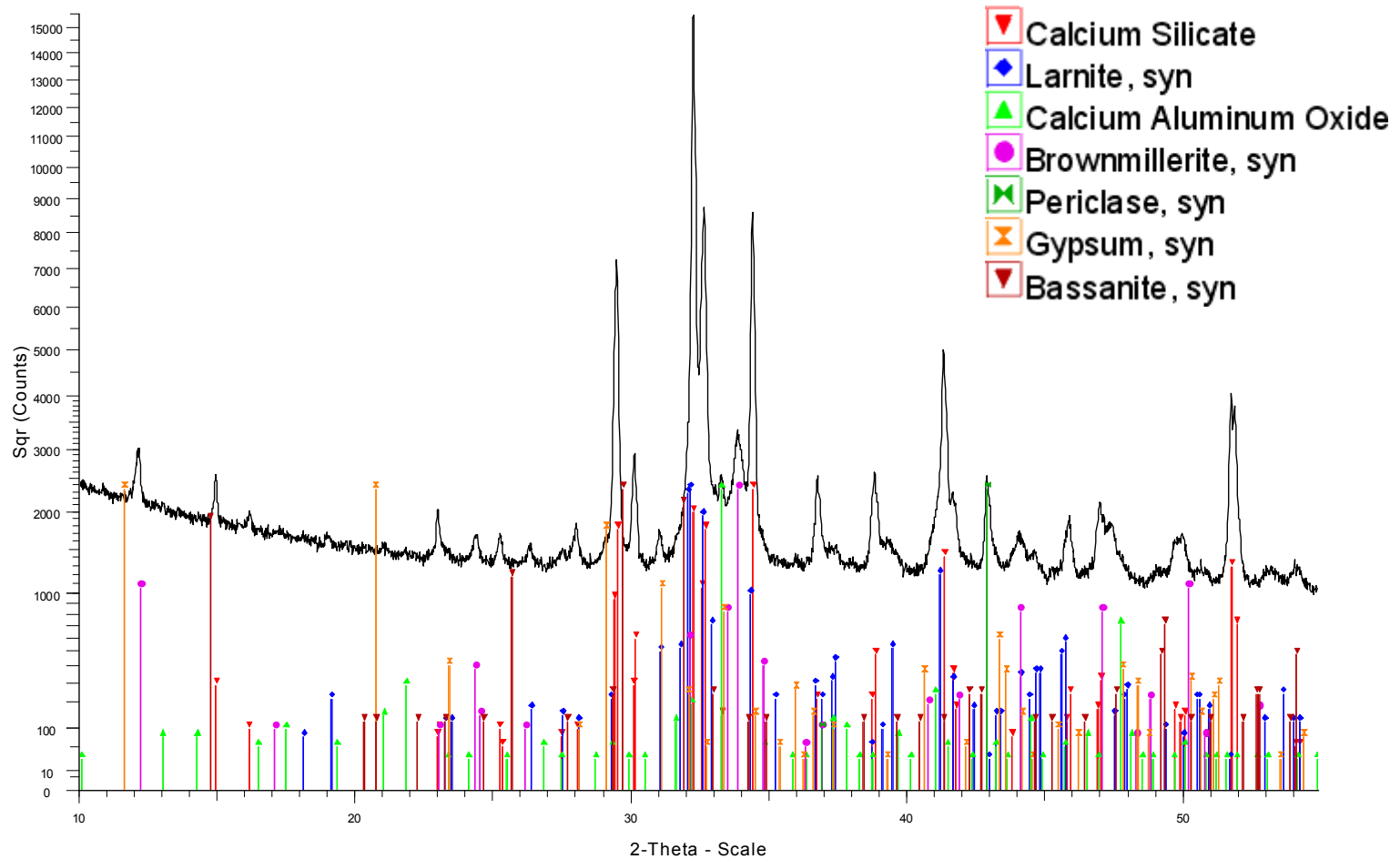
RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRPD)



- 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

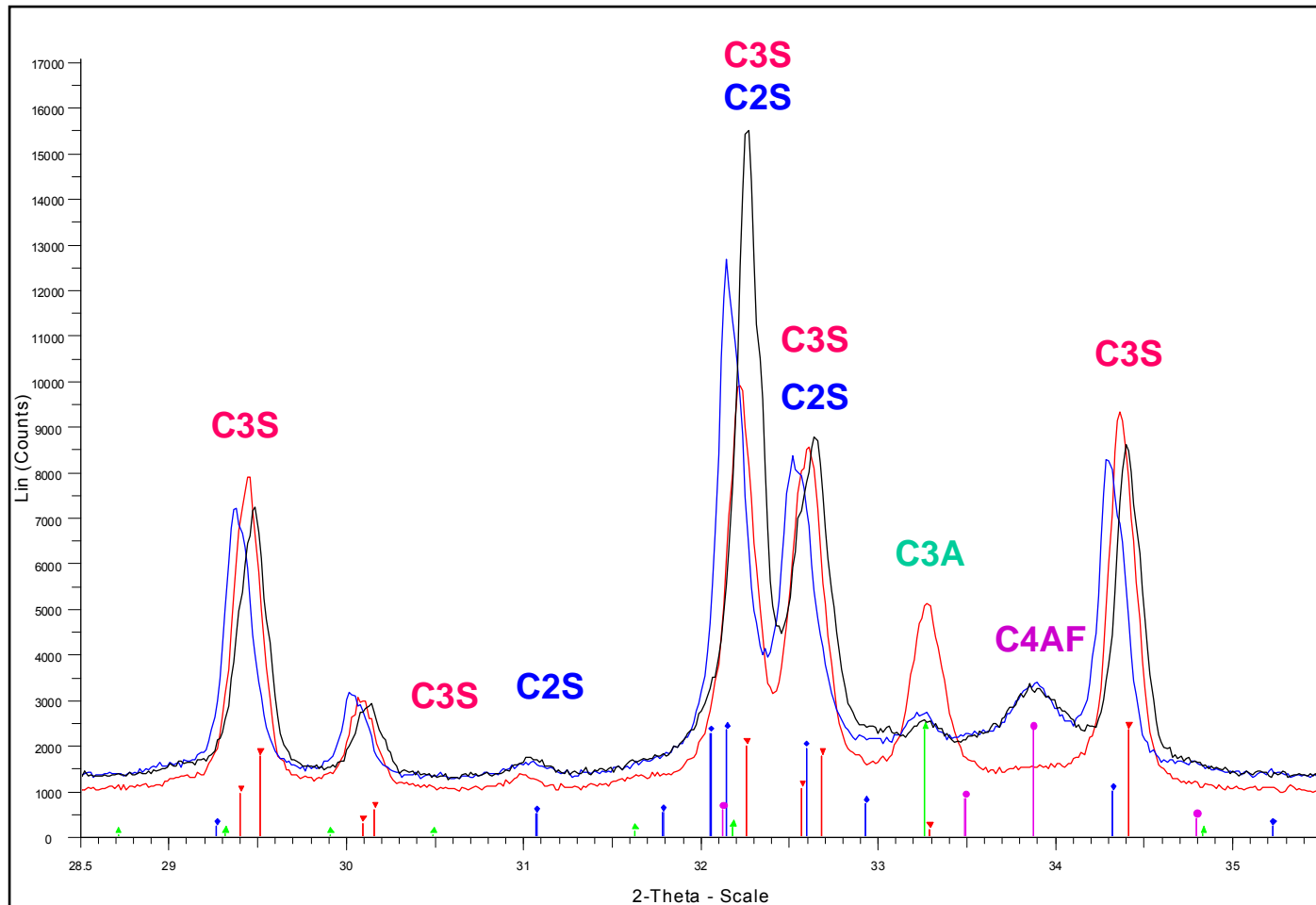
Kleinwinkelmessung mit Silber-Behenate ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{-COOAg}$)
(Bragg-Brentano-Geometrie)

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)

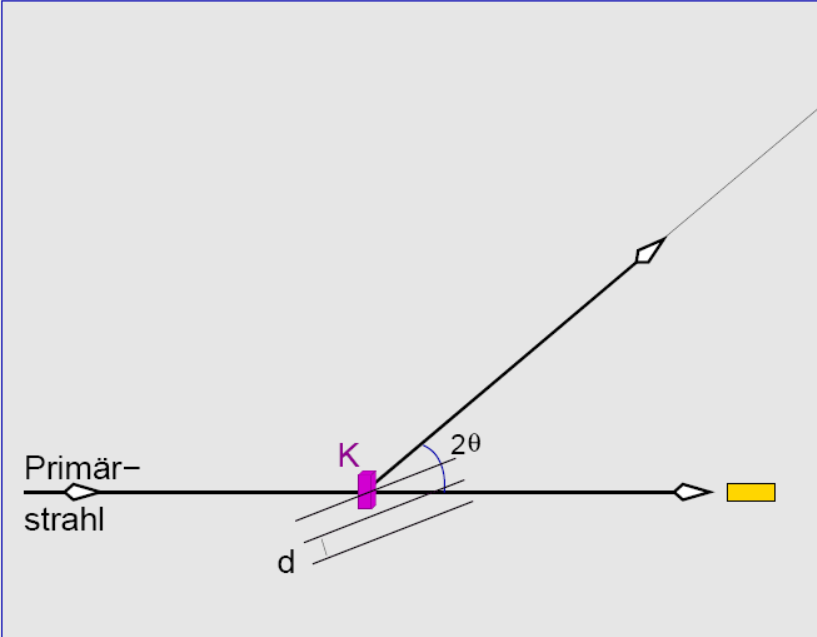
Die Überlagerung (Interferenz) der von den Elektronen der Atome oder Ionen eines Kristalls gestreuten Röntgenstrahlen und die damit verbundene, durch die Bragg-Gleichung beschriebene Verstärkung oder Auslöschung dieser Röntgenstrahlung läßt sich geometrisch am besten mit dem reziproken Gitter und der 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 λ 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 $|\mathbf{s}_0| = 1/\lambda$) 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

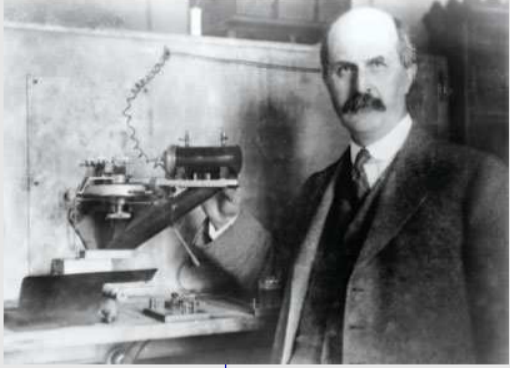

2θ

Reflex hkl

Detektor

Netzebenenschar

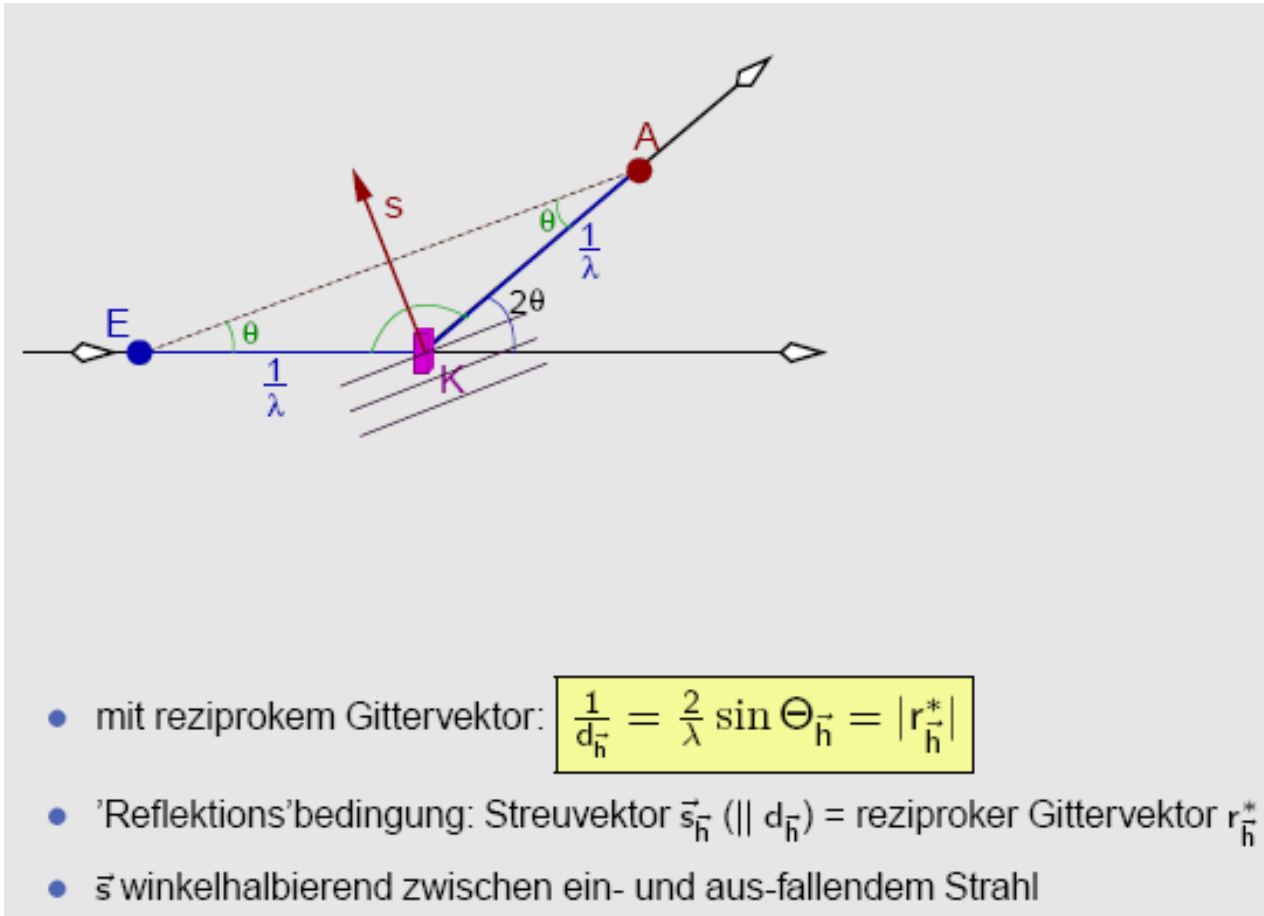
- Bragg-Bedingung für Reflex hkl (\vec{h})
- $\lambda = 2d_{\vec{h}} \sin \Theta_{\vec{h}}$



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

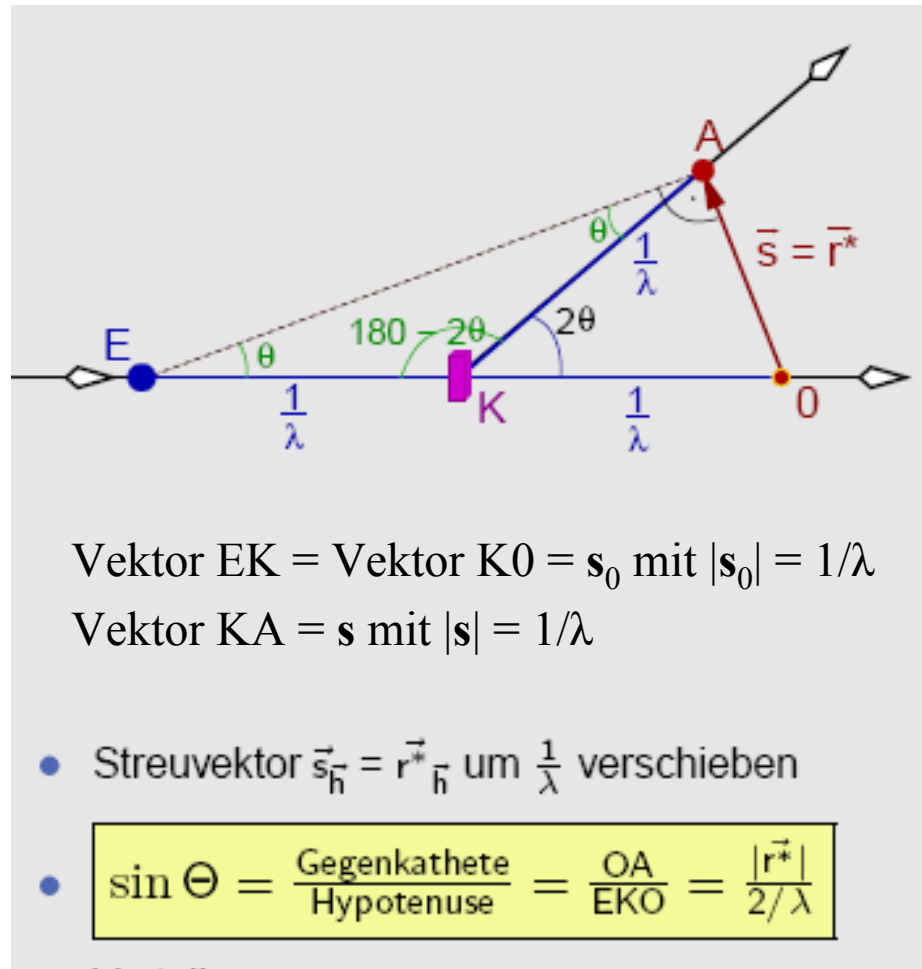
Bragg-Bedingung für die Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen

RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (Anlage)



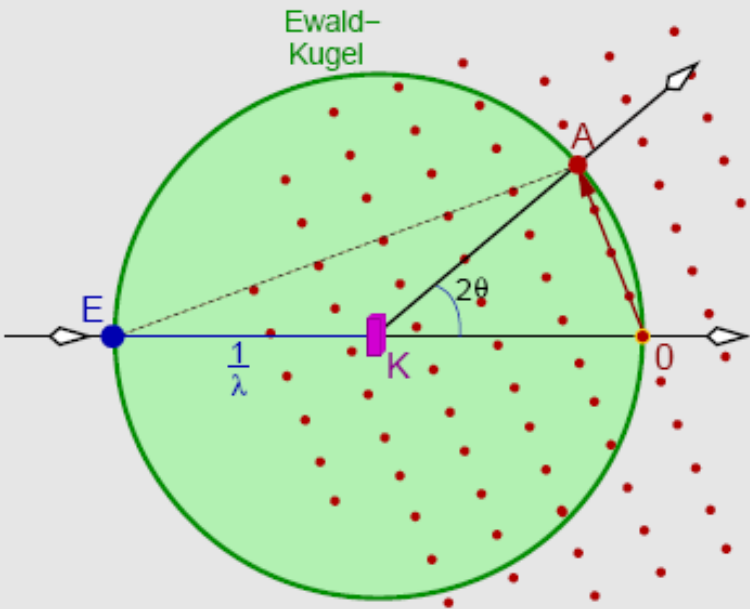
Streuvektor $\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$ und reziproker Gittervektor \mathbf{r}_{hkl} bzw. \mathbf{r}_h

RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (Anlage)




Ewald-Konstruktion der Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen

RÖNTGEN-DIFFRAKTOMETRIE (Anlage)



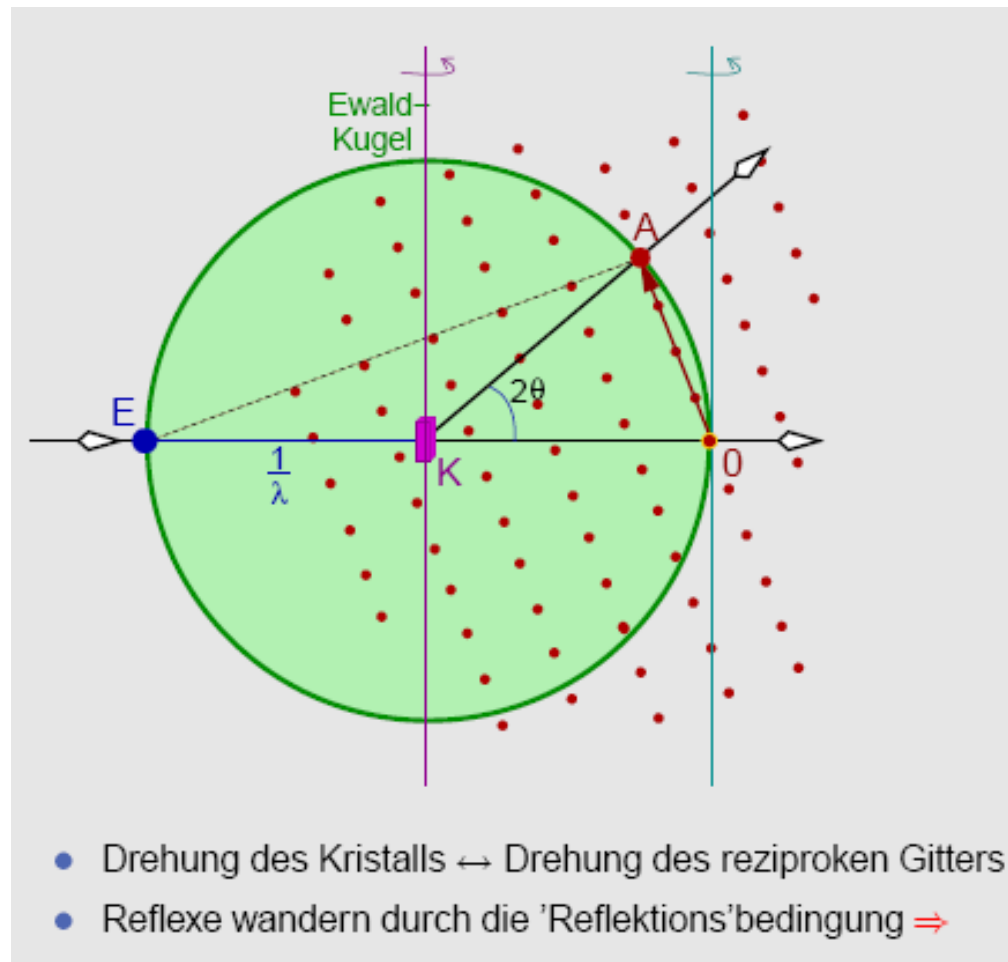
- 'Reflektions'bedingung erfüllt für alle \vec{r}_h^* ,
- deren Endpunkte auf Kugel mit Radius $\frac{1}{\lambda}$ um den Kristall liegen
- \mapsto Ewald-Kugel



Paul Peter Ewald (1888-1985)

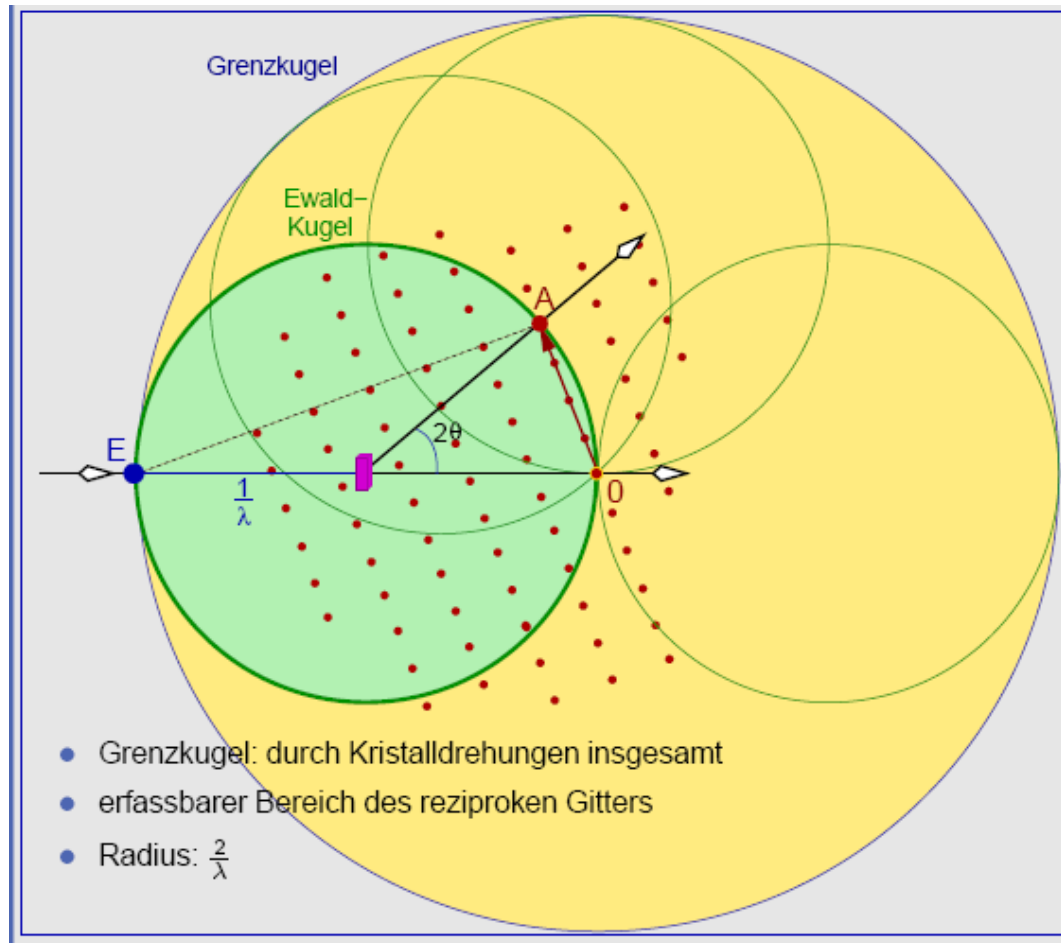
Ewald-Konstruktion der Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen

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