

Physikalisch-Chemisches Praktikum I

Protokoll zu Versuch 24: Röntgenbeugung

Theorie:

Da in einem Kristall die Atome in einer sich ständig wiederholenden Art und Weise angeordnet sind, kann durch diesen Netzebenen legen, auf denen alle Atome einer bestimmten Schicht liegen. Bestrahlt man nun einen Kristall mit Röntgenstrahlung, so wird ein Teil der Röntgenquanten an den Atomen reflektiert und tritt nach dem Gesetz Einfallswinkel = Ausfallswinkel wieder aus dem Kristall aus. Treffen die Röntgenstrahlen aber unter einem bestimmten Winkel auf den Kristall, kommt es dazu, dass die von der obersten Netzebene reflektierten Strahlen sich mit denen an der darunterliegenden Netzebene reflektierten Strahlen überlagern. Wenn man Röntgenstrahlung einer Wellenlänge λ verwendet und der Gangunterschied, den die beiden Strahlen nach der Reflexion zueinander haben, ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist, so interferieren beide Strahlen konstruktiv miteinander und ergeben zusammen ein Reflexionsmaximum. Qualitativ ist der Zusammenhang zwischen Gangunterschied und Netzebenenabstand durch die **Bragg-Bedingung** gegeben:

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

Ist diese Bedingung erfüllt, so ergibt sich ein Maximum n-ter Ordnung, ist sie es nicht, so löschen sich die Wellenzüge gegenseitig aus.

Im durchgeführten Versuch ging es darum, herauszufinden welche Gestalt die kleinste sich immer wiederholende Einheit im Natriumchlorid-Kristall (= die Elementarzelle) hat und wie groß die Gitterkonstante a ist, die hier den Abstand zwischen zwei benachbarten Atomen gleicher Art angibt. Zwar ist schon bekannt, dass im NaCl-Kristall jede Atomsorte von sechs Atomen der jeweils anderen Sorte im gleichen Abstand umgeben ist, voraus sich ein kubischer Aufbau ableiten lässt, jedoch kann es sich, wenn es um die Einordnung in eines der Bravais-Gitter geht, immer noch um eine *kubisch-primitive*, eine *kubisch-innenzentrierte* oder eine *kubisch-flächenzentrierte* Elementarzelle handeln.

Die Identifizierung dieser drei Elementarzellen ist dadurch möglich, dass nicht für alle Elementarzellen-Flächen der drei Typen Bragg-Maxima beliebiger Ordnung auftreten. Dazu ist es notwendig, nur jeweils eine einzelne Fläche der Elementarzelle zu betrachten, die mit Hilfe der Millerschen-Indizes benannt wird. Dies kann wie im Versuch geschehen dadurch erfolgen, dass man Kristalle verwendet, die entlang einer dieser Ebenen geschnitten sind und die Röntgenstrahlung unter einem Winkel θ auf diese auftreffen lässt. So sind jeweils nur die Reflexe n-ter Ordnung dieser Ebene beobachtbar. Voraussetzung dafür ist natürlich, dass der Detektor für die Röntgenstrahlung (das Geiger-Müller-Zählrohr) immer genau im potentiellen Ausfallswinkel (2θ) der Strahlung steht, was im Versuch durch eine einfache Zahnradkonstruktion gewährleistet war.

Welche Ordnungen nun genau existieren und welche nicht, lässt sich aus geometrischen Überlegungen herleiten, die aber schnell relativ komplex werden. Eine alternative Möglichkeit hierfür besteht darin, einen Strukturfaktor F zu errechnen, der von der Anordnung der Atome in der Elementarzelle abhängt und mit der Intensität eines Reflexes korreliert.

Als Ergebnis lässt sich festhalten, dass

- im kubisch-primitiven Gitter die Reflexe der 100-, 110- und 111-Flächen aller Ordnungen
- im kubisch-innenzentrierten Gitter die Reflexe ungeradzahlgiger Ordnungen der 100- und 111-Flächen nicht

- und im kubisch-flächenzentrierten Gitter die Reflexe ungeradzahliger Ordnungen der 100-, und 110-Flächen nicht

erscheinen.

Durchführung:

Die Apparatur wurde gemäß Versuchsanleitung eingestellt. Es wurden drei NaCl-Einkristalle untersucht, die so geschnitten waren, dass die Röntgenstrahlung jeweils nur auf die 100-, die 110- bzw. die 111-Fläche einfiel.

Es wurde Röntgenstrahlung der Wellenlängen $\lambda_\alpha = 154\text{pm}$ und $\lambda_\beta = 138\text{pm}$ verwendet, wobei die λ_α -Strahlung intensiver war und somit die größeren Reflexe lieferte.

Der Kristall sowie das Zählrohr wurden vom XY-Schreiber mit der konstanten Geschwindigkeit in x-Richtung des Schreibers von 20s/cm über eine Schnur gedreht, wodurch eine konstante Winkelgeschwindigkeit gewährleistet war. Den Ausschlag im y-Richtung lieferte das Zählrohr je nach Anzahl von Impulsen pro Zeiteinheit.

So wurden für die drei Kristalle/Flächen die Reflexionsintensitäten in Abhängigkeit von Winkeln zwischen $\theta = 10\text{-}120^\circ$ gemessen. Es ergaben sich im Regelfall zwei nahe beieinanderliegende Reflexe je Ordnung, wobei der schwächere Reflex der Wellenlänge λ_β vor dem der Wellenlänge λ_α auftrat (Bragg-Bedingung), sofern er nicht so schwach war, dass er sich nicht mehr aus dem Rauschen erhob.

Auswertung:

Die Winkel 2θ unter denen die Reflexe auftraten wurden mit Hilfe von während des Durchlaufs gesetzten Markierungen bestimmt (s. dort). In der folgenden Tabelle sind die Winkel aller Messungen nach steigender Größe geordnet.

Die Gitterkonstanten a wurden mittels der Bragg-Bedingung ermittelt, wobei zu beachten ist, dass der Zusammenhang zwischen dem gemessenen Netzebenenabstand d mit der Kantenlänge der Elementarzelle über

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

gegeben ist. Daraus ergibt sich:

$$a = \frac{n \cdot l \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \cdot \sin \varphi}$$

$2\theta(K_\beta) / ^\circ$	$2\theta(K_\alpha) / ^\circ$	Fläche	$h^2 + k^2 + l^2$	$a(K_\beta) / \text{\AA}$	$a(K_\alpha) / \text{\AA}$
26,88		111	3		5,74
28,5	31,9	100	1	2,80	2,80
40,9	45,5	110	2	2,79	2,82
50,5	56,5	111	3	5,60	5,64
58,5	66,0	100	1	2,82	2,83
101,1		110	2	2,82	
109,7		100	1	2,83	

Die Werte für a wurden gemäß obiger Formel berechnet, wobei zunächst einmal angenommen wurde, dass das jeweils erste Reflexpaar erster Ordnung, das zweite zweiter Ordnung usw. sei. Das dies nicht stimmt ist schnell daraus ersichtlich, dass es zwei Gruppen von Werten von a gibt, die stark voneinander abweichen, obwohl eigentlich nur eine zu erwarten wäre. Daraus folgt, dass die Werte, die um $2,8\text{\AA}$ schwanken. Die ersten Reflexe der 100- und 110-Flächen müssen also mindestens zweiter, die darauffolgenden noch höherer Ordnung sein.

Damit scheidet bei Beachtung des oben Gesagten die kubisch-primitive Elementarzelle aus. Ein kubisch-innenzentriertes Gitter ergäbe sich, wenn die ersten Reflexe der 100- und 110-Flächen vierter und die der 111-Fläche zweiter Ordnung wären mit einer Kantenlänge von etwa $11,5\text{\AA}$. Dies ist sehr unwahrscheinlich und liefert auch kein sinnvolles Ergebnis für die Anzahl der NaCl-Einheiten pro Elementarzelle.

Viel sinnvoller ist das Ergebnis für die Annahme einer kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle. Hierbei wären die beobachteten Reflexgruppen der 100- und 110-Flächen zweiter, vierter und sechster Ordnung und die der 111-Fläche erster und zweiter Ordnung, in Übereinstimmung mit dem oben Gesagten.

Es ergibt sich:

$2\theta(K_\beta) / ^\circ$	$2\theta(K_\alpha) / ^\circ$	Fläche	$h^2 + k^2 + l^2$	$a(K_\beta) / \text{\AA}$	$a(K_\alpha) / \text{\AA}$
26,88		111	3		5,74
28,5	31,9	100	1	5,61	5,61
40,9	45,5	110	2	5,58	5,64
50,5	56,5	111	3	5,60	5,64
58,5	66,0	100	1	5,65	5,66
101,1		110	2	5,64	
109,7		100	1	5,65	

Als Mittelwert ergibt sich:

$$\bar{a} = 5,64 \pm 0,04 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Es folgt für das Volumen der Elementarzelle und deren Gewicht:

$$\begin{aligned}
 V &= \bar{a}^3 \\
 &= 1,79 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3 \\
 \Rightarrow m &= 3,87 \cdot 10^{-25} \text{ kg} \quad \text{mit } m = \tilde{n} \cdot V \quad \text{und } \tilde{n} = 2,163 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}
 \end{aligned}$$

Aus dem Molekulargewicht von NaCl $M = 58,44277 \text{ u}$ und $1 \text{ u} = 1,6605402 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ergeben sich mit $x = 3,99$ Formeleinheiten NaCl pro Elementarzelle mit $x = m / M$, was mit dem theoretischen Wert von 4,00 recht gut übereinstimmt.

Jeder der 27 Punkte in der Bravais-Elementarzelle repräsentiert somit etwa $4/27$ NaCl-Einheiten.