

H. Böhm

Röntgenographische Phasenanalyse

Vorlesung 1-std.
jeweils im Sommersemester

Literatur :

H. Neff:

Grundlagen der Röntgenfeinstrukturanalyse
R. Oldenbourg 1962

Ch. Hammond:

The Basics of Crystallography and Diffraction
Oxford Science Publications 1997

H. P. Klug, L. E. Alexander:

X-ray diffraction procedures
John Wiley (N.Y., London) 1954

E. W. Nuffield:

X-ray diffraction methods
John Wiley (N.Y., London) 1966

L. V. Azaroff, M. J. Buerger:

The powder method in X-ray crystallography.
Mc Graw-Hill (Ny., London) 1958



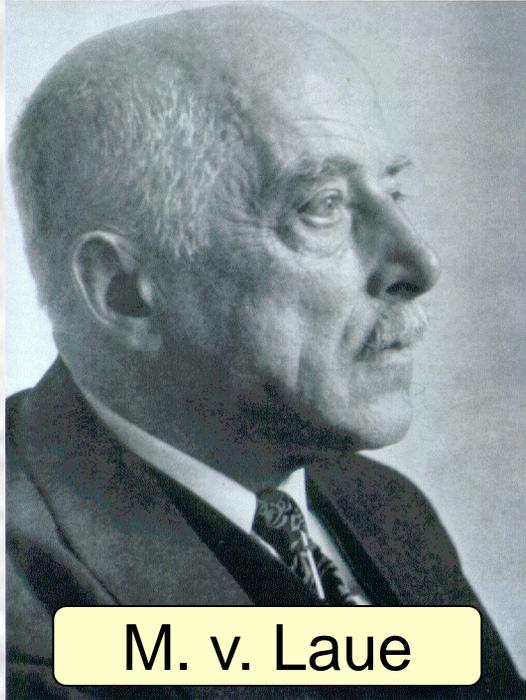
W. C. Röntgen

Entdeckung der Röntgenstrahlen durch
W. C. Röntgen im Jahre 1895.
Er war der erste Nobelpreisträger in Physik

Interferenzen mit Röntgenstrahlen

1912

M. v. Laue, Friedrich und Knipping



M. v. Laue

Hypothese von M. v. Laue:

- Röntgenstrahlen sind **Wellen**
- Kristalle sind 3-dimensional **periodisch** aufgebaut

Dadurch werden beide Hypothesen gleichzeitig bewiesen

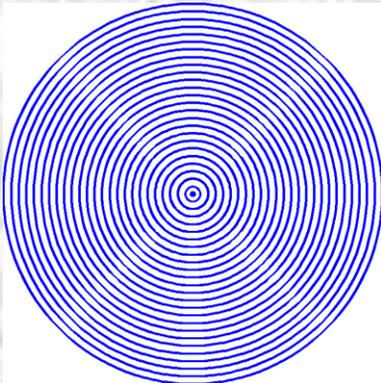
- die **Wellennatur** des Röntgenlichts
- der **periodische Aufbau** der Kristalle

Interferenzen und Beugung

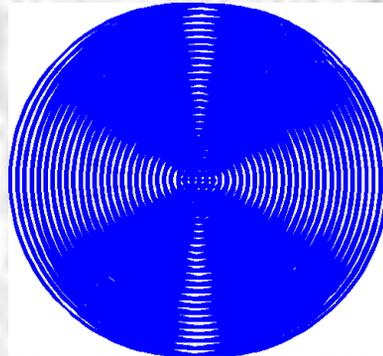
Interferenz = Überlagerung von Wellen

Beugung = Überlagerung von Wellen
mit gleicher Wellenlänge und
konstanter Phasendifferenz

Beispiel:
Wasserwellen (Kreiswellen) auf
einer glatten Wasseroberfläche

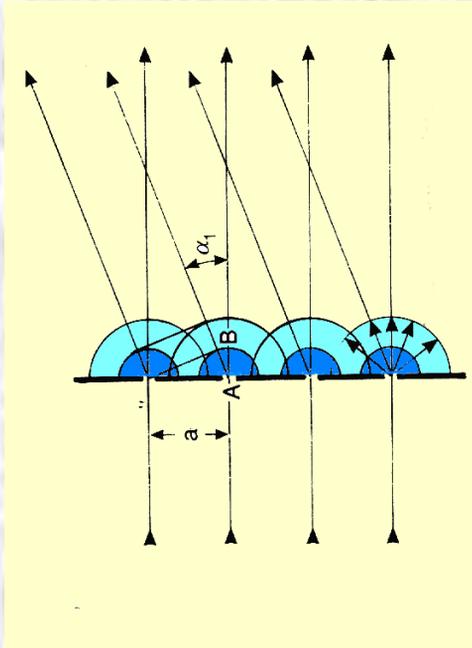


Sehr kleiner Abstand
der beiden
Wellenzentren



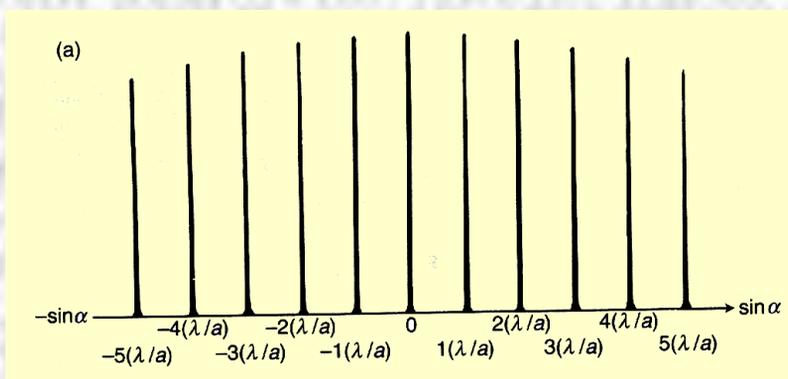
Größerer Abstand
der beiden
Wellenzentren

Beugung von Licht an einem Strichgitter



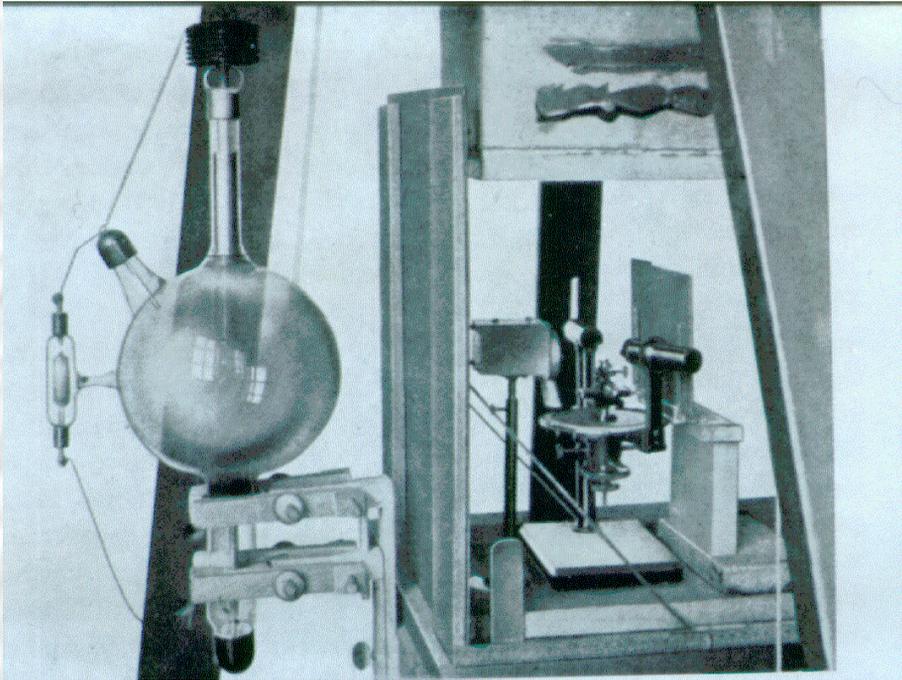
$$a \sin \alpha = n \lambda$$

Nach dem Prinzip von **Huygens** gehen von jedem Strich des Gitters elementare Kugelwellen aus, die interferieren. Eingezeichnet ist die Interferenz 1. Ordnung ($n=1$), d. h. die Phasendifferenz beträgt eine Wellenlänge

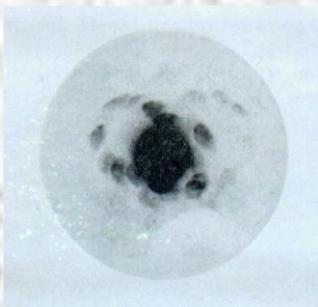


Beugungsdiagramm eines Strichgitters

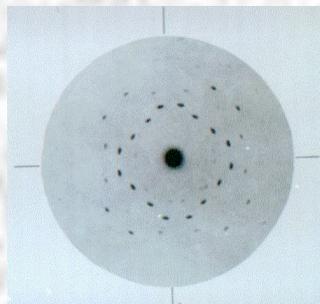
Das erste **Beugungsexperiment** mit Röntgenstrahlen durch M. v. Laue an Kupfersulfat



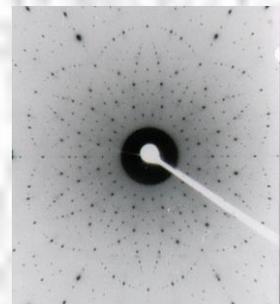
Die Originalapparatur



V. Laue's erste
Aufnahme
(am Kupfersulfat)



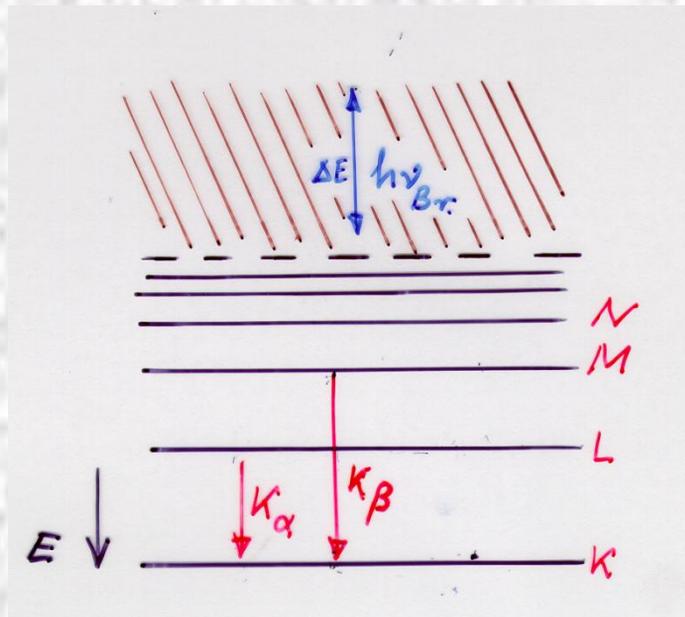
Eine spätere
Aufnahme von
v. Laue am ZnS



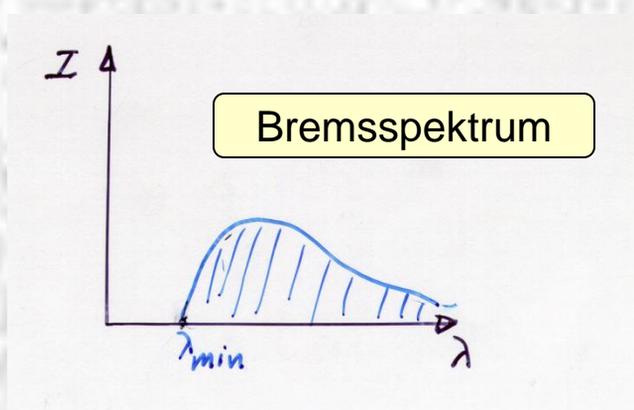
Eine Aufnahme
mit heutigen
Kameras

Entstehung der Röntgenstrahlen

A. Die **Bremsstrahlung**



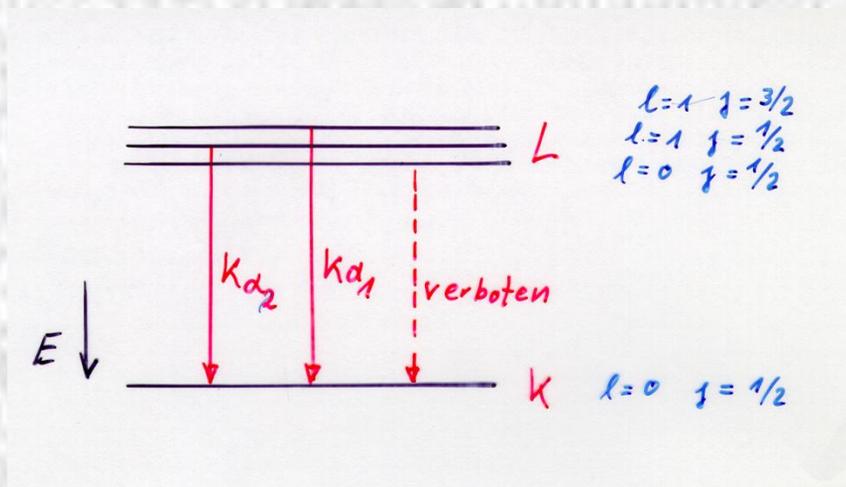
Sie entstehen durch Abbremsen schneller, freier Elektronen im elektrischen Feld der gebundenen Hüllenelektronen der Atome



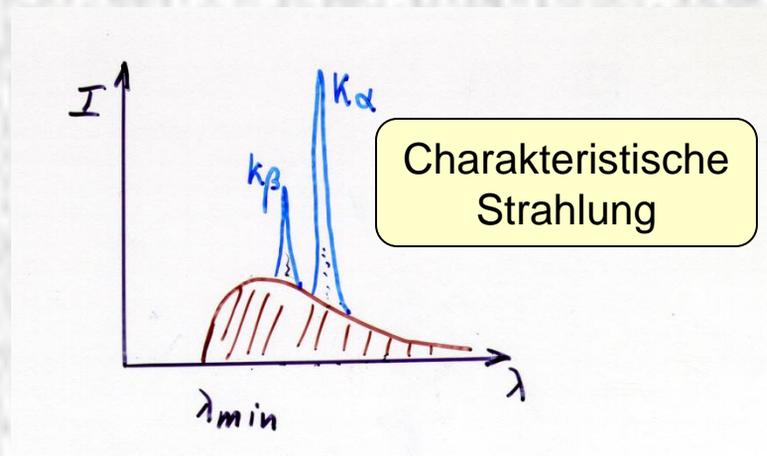
Es entsteht ein kontinuierliches Spektrum von Wellenlängen \Rightarrow „**weißes**“ Röntgenlicht

Entstehung der Röntgenstrahlen

B. Die charakteristische Strahlung

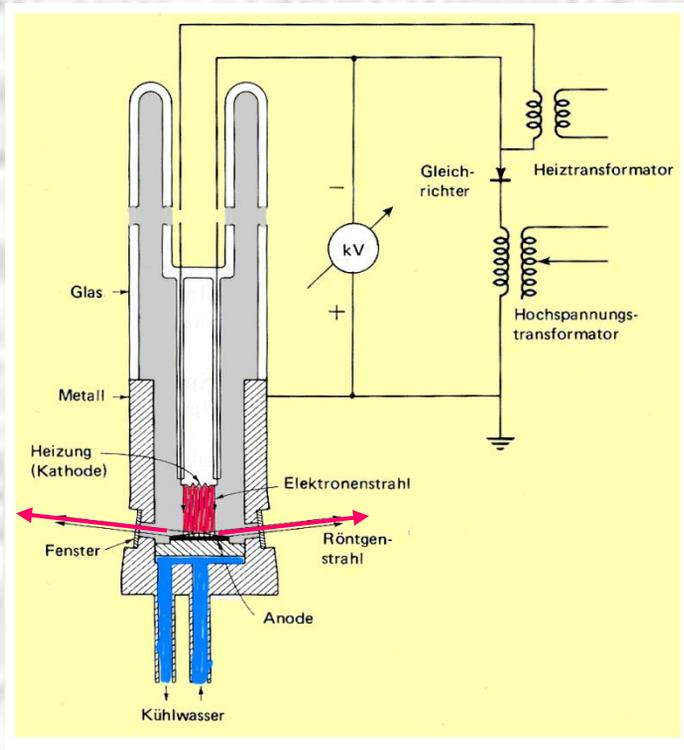


Sie entsteht durch diskrete Übergänge zwischen Niveaus der gebundenen Hüllenelektronen der Atome



Es entsteht ein diskretes Spektrum von Wellenlängen \Rightarrow **Linienpektrum** das dem Bremsspektrum überlagert ist

Die Röntgenröhre



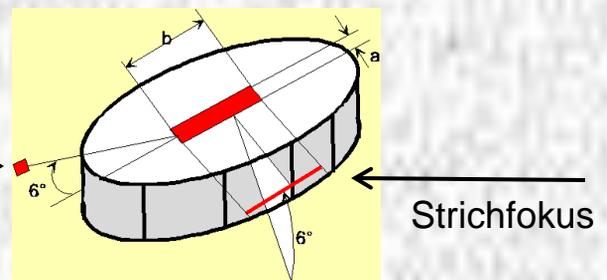
Der Fokus:

Punktfokus

typische Werte: $a = 1 \text{ mm}$
 $b = 10 \text{ mm}$

Punktfokus: $1 \times 1 \text{ mm}$

Strichfokus: $0,1 \times 10 \text{ mm}$

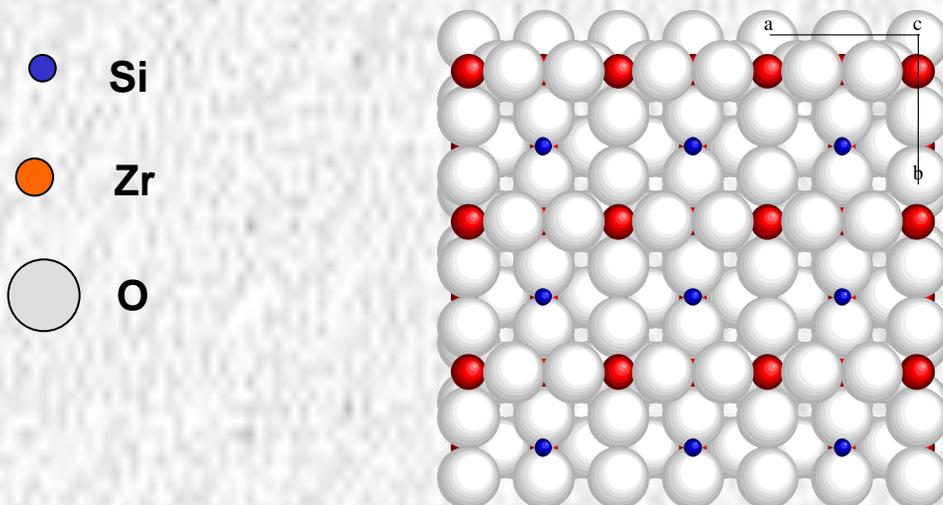


Anode	$\lambda_{K\alpha} [\text{\AA}]$	$\lambda_{K\beta} [\text{\AA}]$	V [kV]
Cu	1,54	1,39	9,0
Mo	0,71	0,63	20,0

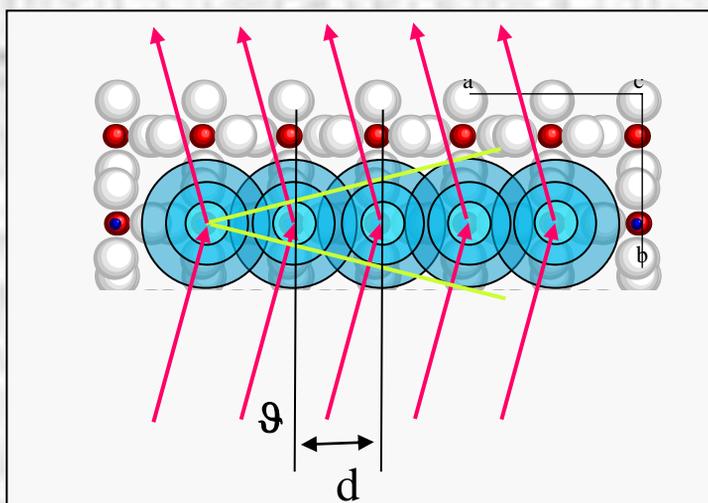
Beugung bei Kristallen

- Kristalle sind periodisch aus Atomen aufgebaut.
- Röntgenstrahlen werden an der Elektronenhülle der Atome gestreut. Jedes Atom ist Ausgangspunkt von Streuwellen (Kugelwellen) analog dem Prinzip von **Huygens**. Die Streuwellen interferieren.

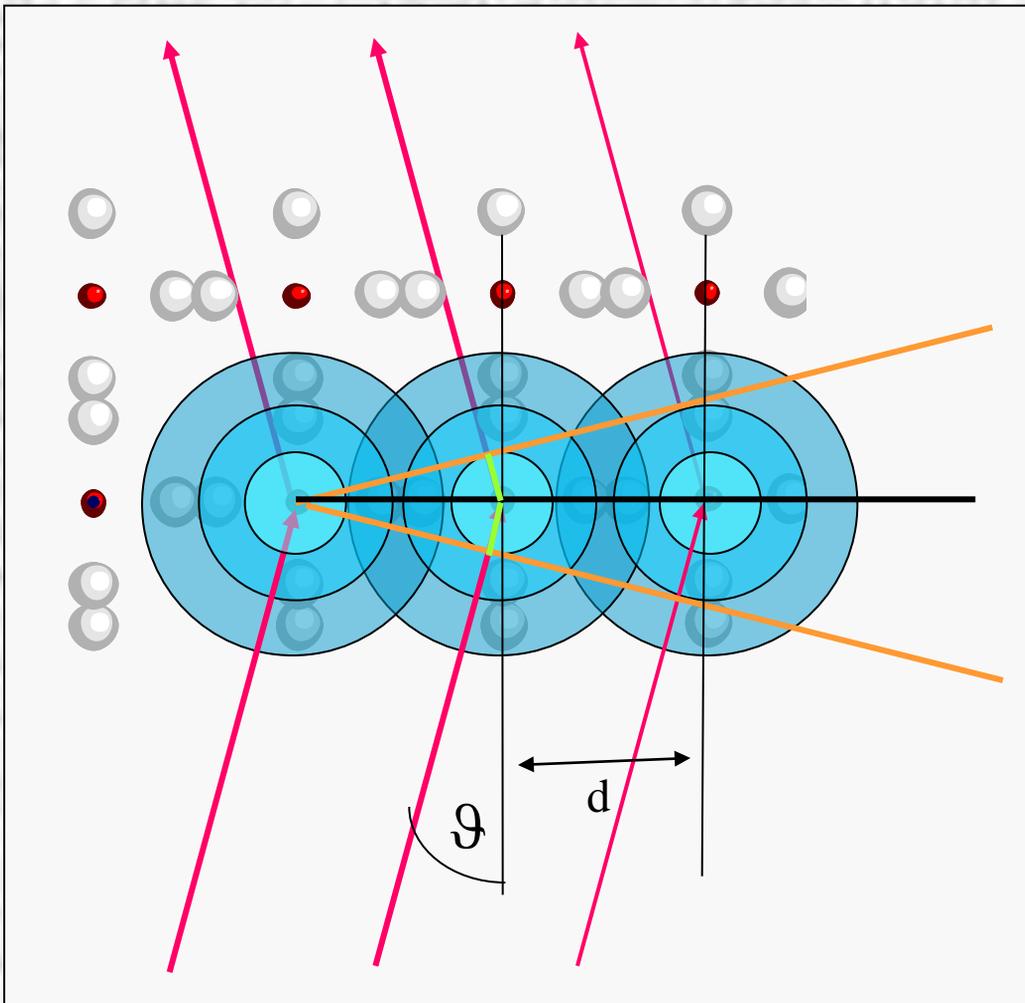
Beispiel: Die Kristallstruktur von Zirkon - ZrSiO_4



Streuwellen, die von den Zr-Atomen ausgehen (Atomradien sind verkleinert dargestellt), entsprechend dem Prinzip von **Huygens**.



Das Beugungsgesetz von Bragg



Beim **Strichgitter** gilt: Die Wegdifferenz der verschiedenen Teilwellen muß ein ganzzahliges Vielfaches von λ sein

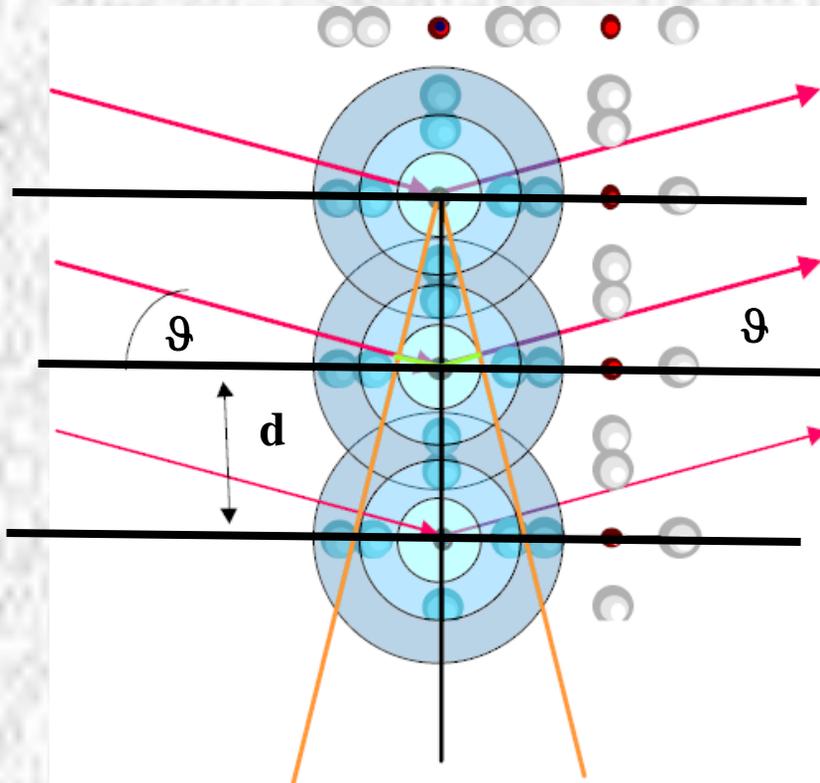
$$a \sin \alpha = n \lambda$$

Annahme von **Bragg** : Bei **Kristallen** gilt das gleiche:

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

Bragg'sche Gleichung

Interpretation der Beugung als Reflexion



Primärwelle und gebeugte Welle haben den gleichen Winkel ϑ bezüglich von Ebenen mit dem Abstand d .

⇒ Es sieht aus wie eine **Reflexion**.

Die Primärwelle wird scheinbar an Ebenen, die mit Atomen besetzt sind und den Abstand d besitzen, reflektiert.

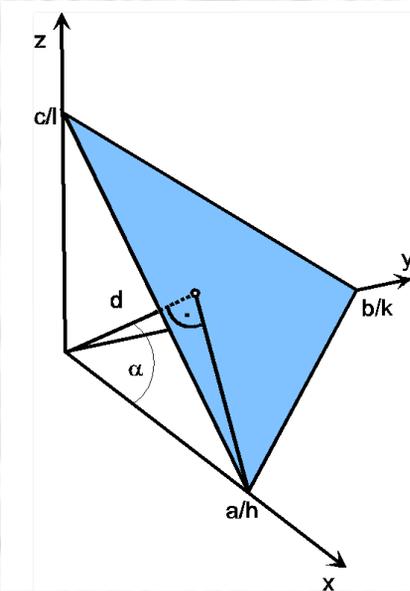
Ebenen die mit Atomen besetzt sind, nennen wir **Netzebenen**. Der Abstand d heißt **Netzebenenabstand**.
Unterschied zur normalen Lichtreflexion:

Die Reflexion hier erfolgt nur bei ganz bestimmten Winkeln ϑ , die die Bragg'sche Gleichung erfüllen.

Netzebenen und Miller'sche Indizes

Zur Erinnerung:

Eine äußere Kristallfläche wurde durch die drei Miller'schen Indizes (h k l) gekennzeichnet



$$\cos\alpha = (h/a)d_{hkl}$$

$$\cos\beta = (k/b)d_{hkl}$$

$$\cos\gamma = (l/c)d_{hkl}$$

z. B. : orthogonale Achsen

$$(h/a)^2 d_{hkl}^2 + (k/b)^2 d_{hkl}^2 + (l/c)^2 d_{hkl}^2 = 1$$

orthorhomb. System

$$1/d_{hkl}^2 = (h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2$$

kubisches System

$$1/d_{hkl}^2 = 1/a^2(h^2 + k^2 + l^2)$$

Entsprechend wird auch jede Netzebene, die mit Atomen besetzt ist, durch drei Indizes beschrieben:

$$(h \ k \ l) \Leftrightarrow d_{hkl}$$

Geometrischer Zusammenhang zwischen Netzebenenabstand d und Indizes $(h\ k\ l)$

Kubisch

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a_0^2} \{h^2 + k^2 + l^2\}$$

Hexagonal

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a_0^2} \left\{ \frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a_0}{c_0} \right)^2 l^2 \right\}$$

Tetragonal

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a_0^2} \left\{ (h^2 + k^2) + \left(\frac{a_0}{c_0} \right)^2 l^2 \right\}$$

Orthorhombisch

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left\{ \left(\frac{h}{a_0} \right)^2 + \left(\frac{k}{b_0} \right)^2 + \left(\frac{l}{c_0} \right)^2 \right\}$$

Monoklin

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left\{ \left(\frac{h}{a_0 \sin \beta} \right)^2 + \left(\frac{k}{b_0} \right)^2 + \left(\frac{l}{c_0 \sin \beta} \right)^2 - \frac{2hl \cos \beta}{a_0 c_0 \sin^2 \beta} \right\}$$

Triklin

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left\{ \frac{b_0^2 c_0^2 h^2 \sin^2 \alpha + c_0^2 a_0^2 k^2 \sin^2 \beta + a_0^2 b_0^2 l^2 \sin^2 \gamma}{2a_0 b_0 c_0^2 hk (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2a_0 b_0^2 c_0 hl (\cos \alpha \cos \lambda - \cos \beta)} \right. \\ \left. \frac{a_0^2 b_0^2 c_0^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)}{+ 2a_0^2 b_0 c_0 kl (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)} \right\}$$

Interpretation der Interferenzen höherer Ordnung

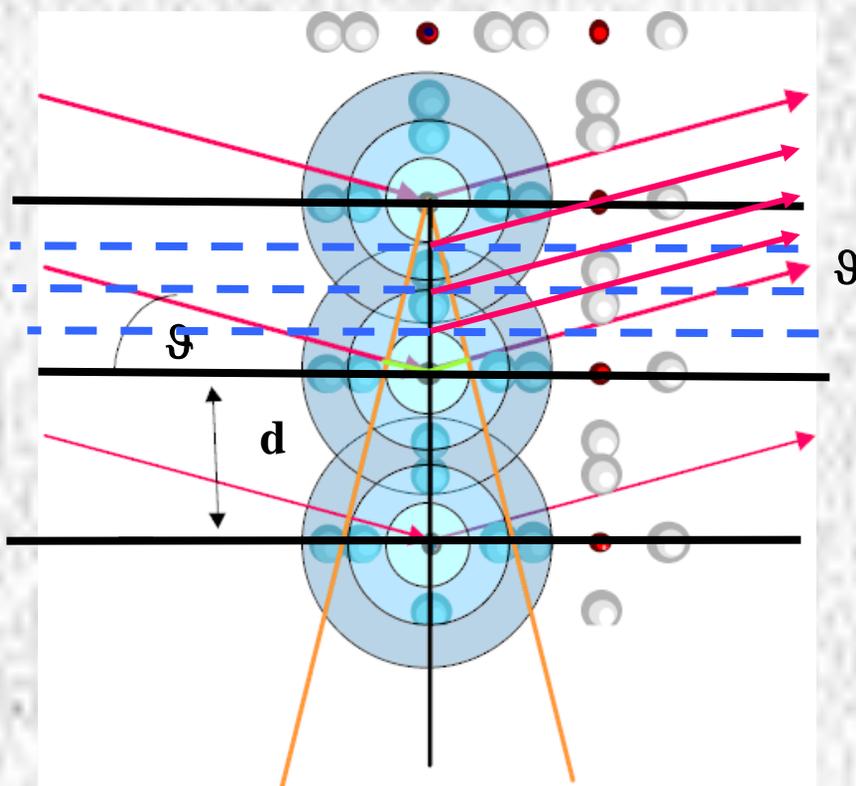
Bragg'sche Gleichung:

$$2 d_{hkl} \sin\vartheta = n \lambda \quad n = \text{Ordnung der Interferenz}$$

$$\Rightarrow 2 (d_{hkl}/n) \sin\vartheta = \lambda$$

Interpretation: Eine Interferenz der Ordnung n kann interpretiert werden als eine Reflexion an fiktiven (parallelen) Netzebenen mit dem Abstand d/n .

z.B. Interferenz 4. Ordnung



Merke:

Interferenzen höherer Ordnung können als Interferenzen 1. Ordnung an fiktiven Netzebenen interpretiert werden.

$$2 (d_{hkl}/n) \sin\vartheta = \lambda$$

Die Netzebene mit dem Abstand d/n hat die Indizes **(nh nk nl)**
(s. vorherige Folie)

$$\Rightarrow 2 d_{nh,nk,nl} \sin\vartheta = \lambda$$

Beachte:

Die Miller'schen Indizes (h k l) beschreiben eine morphologische Kristallfläche; sie sind teilerfremd.

Zur Beschreibung von Röntgenstrahlinterferenzen (Reflexionen an Netzebenen) verwendet man die gleichen Indizes (bei der Interferenz 1. Ordnung) oder ganzzahlige Vielfache davon (bei den Interferenzen höherer Ordnung)

Die Miller'schen Indizes oder deren ganzzahlige Vielfache zur Beschreibung von Interferenzen nennt man

$$\Rightarrow \text{Laue Indizes } h k l$$

Sie werden üblicherweise ohne Klammern geschrieben

Merke:

Die Bragg'sche Gleichung stellt einen Zusammenhang her zwischen Strukturparametern (Netzebenen der Atome) und Interferenzrichtungen bei einem Beugungsexperiment dar.

Röntgenstrahlenbeugung an Pulvern

Ein Pulver ist ein Gemenge aus vielen kleinen Kristallen mit willkürlicher Orientierung zu einander. Für Beugungsexperimente sollte die Kristallitgröße im Bereich von $0,1\mu$ bis 30μ liegen.

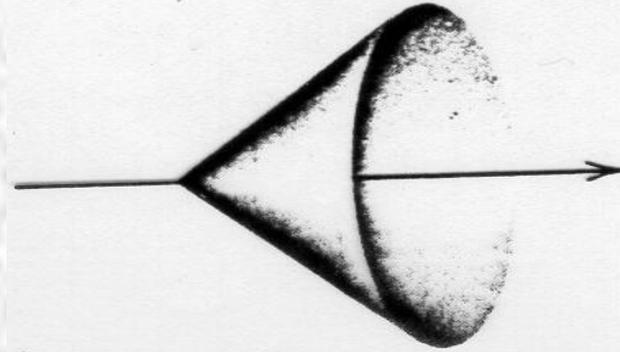
Wichtig:

Wegen der sehr großen Zahl von Kristalliten ist praktisch jede Orientierung im Raum realisiert.

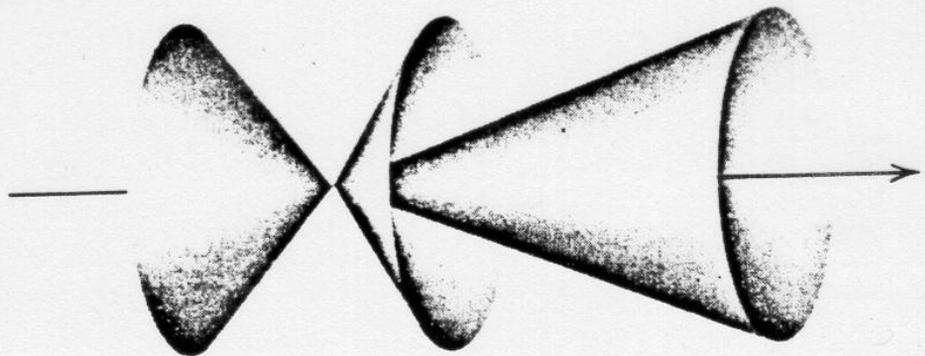
⇒ Orientierungsstatistik

Wegen der Orientierungsstatistik gibt es zu jeder Netzebenenschar Kristallite mit dem passenden Winkel ϑ zum Primärstrahl. Die Gesamtheit aller Netzebenen mit dem gleichen Winkel ϑ zum Primärstrahl liegt auf einem Kegel.

Die Interferenzen einer Netzebenenschar verlaufen entlang der Mantellinien eines Kegels mit dem Öffnungswinkel 4ϑ



Interferenzkegel von zwei verschiedenen Netzebenenscharen



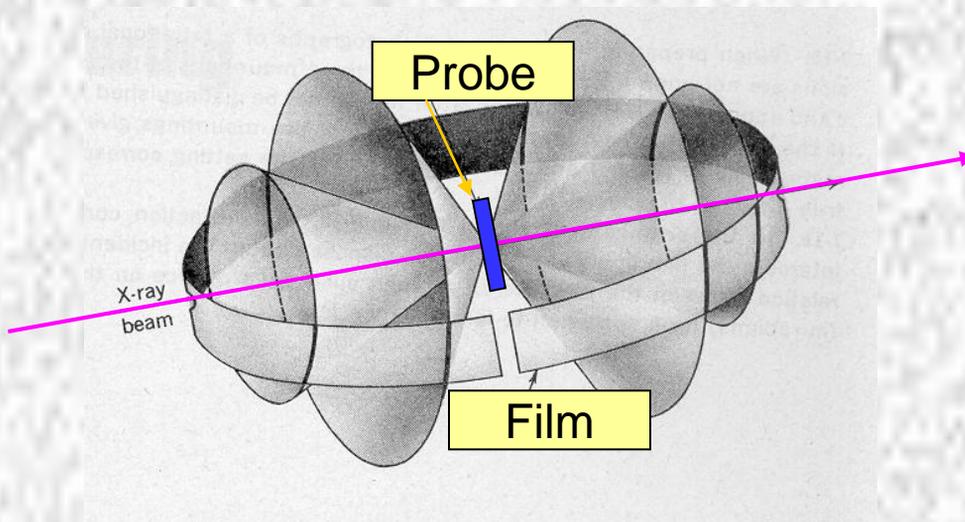
Merke:

Jede Schar paralleler Netzebenen mit dem Abstand d_{hkl} erzeugt ihren eigenen Reflexionskegel mit dem Öffnungswinkel 4ϑ , wobei ϑ und d_{hkl} über die Bragg'sche Gleichung korreliert sind.

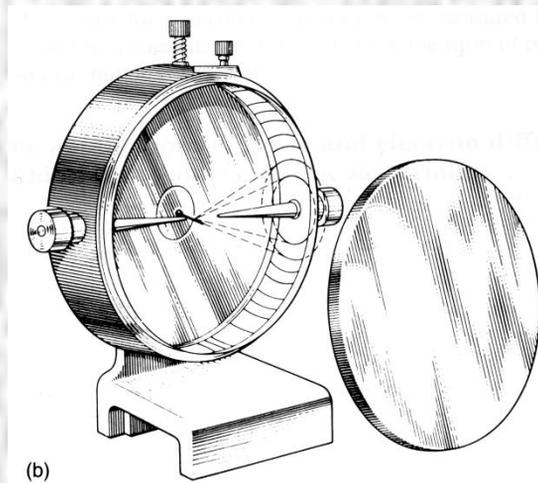
Die Methode nach Debye- Scherrer

Eine Filmmethode

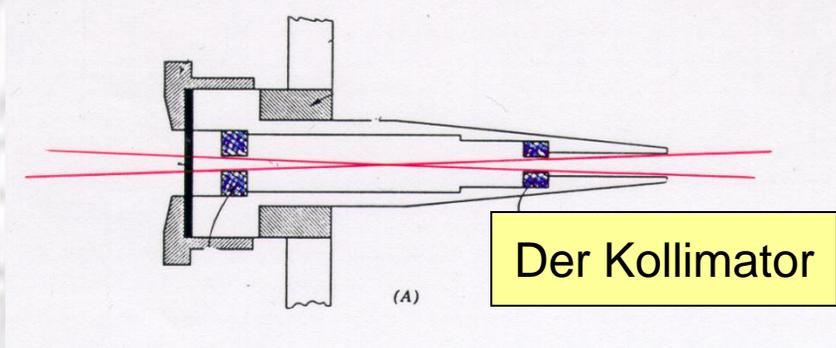
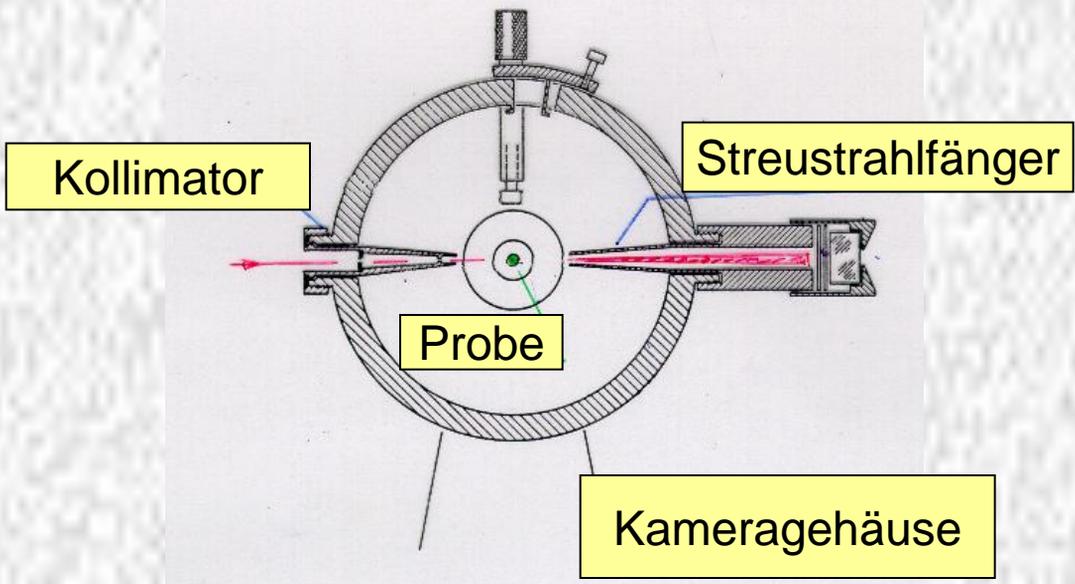
Die Pulverprobe wird in eine Kapillare gefüllt.
Um die Interferenzkegel zu registrieren, wird ein Film zylindrisch um die Probe gelegt. Der Film wird durch die Kegel in Form von Kreissegmenten geschwärzt.



Die Debye - Scherrer Kamera

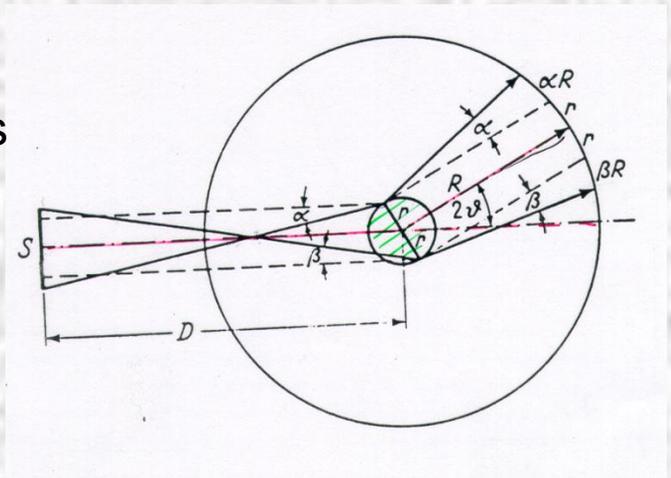


Die Kamera im Detail:



Ursache der
Linienverbreiterung:
Die Divergenz des Strahls

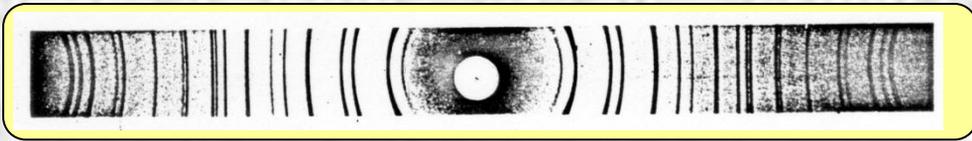
- ω = Linienbreite im Bogenmaß
- $2r$ = Probendurchmesser
- R = Kameraradius



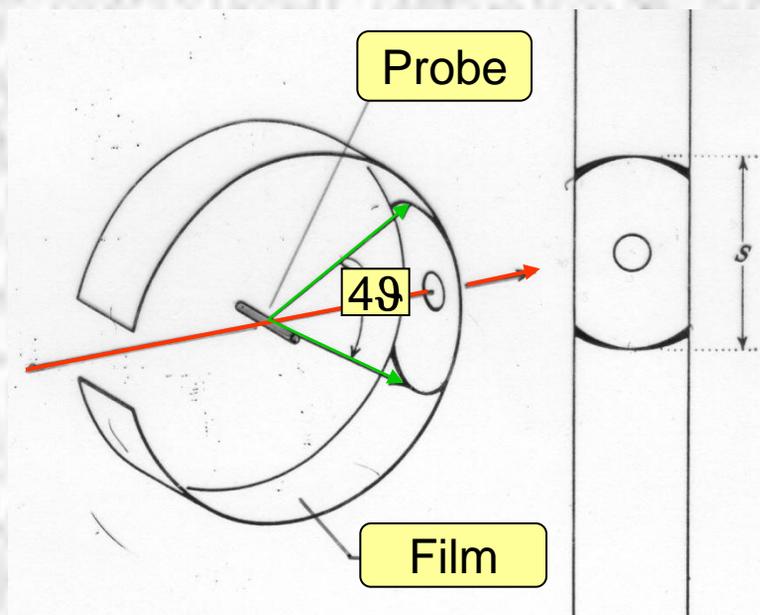
$$\omega = \frac{S}{D} + 2r \left(\frac{\cos 2\vartheta}{D} + \frac{1}{R} \right)$$

Für $D \approx R$ und $2\vartheta \approx 180^\circ$
ist $\omega \sim S/R$

Der abgerollte Film zeigt folgendes Muster von Schwärzungen



Auswertung



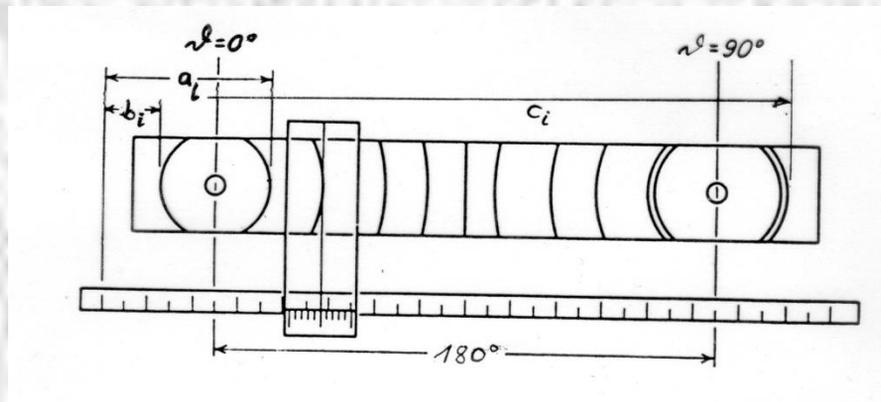
r = Kameraradius

$$\begin{aligned} s / 4\theta &= 2\pi r / 360 \\ r &= 180 / \pi \\ s / 4\theta &= 1 \text{ mm/Grad} \end{aligned}$$

Der Abstand s korrespondierender Linien desselben Kegels in mm gemessen ergibt den 4θ – Wert in Grad

Auswertung der Filme

Ausmessung der Linienlagen: \Rightarrow optisches Ablesegerät
 asymmetrische Filmeinlegemethode; Eintritt und Austritt des Primärstrahls sind auf dem Film erkennbar



Ziel: Bestimmung von

ϑ – Werten \Rightarrow $\sin \vartheta$ – Werten \Rightarrow d_{hkl} – Werten

Meßprotokoll:

i	a_i	b_i (c_i)	a_i+b_i	a_i-b_i	ϑ_0	ϑ_{korr}	$\sin \vartheta$	d

$$a_i+b_i \Rightarrow \vartheta = 0^\circ \quad a_i+c_i \Rightarrow \vartheta = 90^\circ$$

Umfang der Kamera: $U = (a_i+c_i) - (a_i+b_i)$ (Mittelwert)

$$\text{Korrektur: } \vartheta_{\text{korr}} = 360\vartheta_0/U$$

Ziel der Auswertung \Rightarrow Indizierung

Dem gemessenen Liniendiagramm, bzw. den d-Werte aus der Messung sollen Indizes h k l zugeordnet werden.

1. Fall : Die Substanz und ihre Gitterkonstanten sind bekannt, oder es ist eine isotype Substanz bekannt.

Aus den bekannten Gitterkonstanten lassen sich d-Werte berechnen und somit gemessene d-Werte durch Vergleich mit den berechneten Werten indizieren.

2. Fall : Die Gitterkonstanten sind unbekannt. Dann ist die Indizierung nur in den hochsymmetrischen Kristallsystemen ohne Computer möglich. Für niedersymmetrische Kristallsysteme gibt es leistungsfähige Indizierungsprogramme.

1. Beispiel : kubisches System

Die Filmauswertung liefert $\sin^2\vartheta$ -Werte
Ferner gilt : Bragg'sche Gl.

$$\sin^2\vartheta = \lambda^2/(4d^2) = \lambda^2/(4a^2)(h^2 + k^2 + l^2)$$

$$\sin^2\vartheta = \lambda^2/(4a^2) (h^2 + k^2 + l^2)$$

Der Vorfaktor $\lambda^2/(4a^2)$ ist ein ganzzahliges Vielfaches von $\sin^2\vartheta$, die ganze Zahl ist die Sequenz $N=h^2 + k^2 + l^2$

$\Rightarrow a$ und hkl

2. Beispiel : tetragonales und hexagonales System

$$\sin^2\vartheta = A N(h,k) + C l^2$$

$$N_{\text{tetr}} = h^2 + k^2$$

$$A_{\text{tetr}} = \lambda^2/(4a^2)$$

$$N_{\text{hex}} = h^2 + k^2 + hk$$

$$A_{\text{hex}} = \lambda^2/(3a^2)$$

$$C_{\text{tetr}} = C_{\text{hex}} = \lambda^2/(4c^2)$$

Beachtet man, daß die Zahlensequenzen N_{tetr} und N_{hex} unterschiedlich sind, lassen sich beide Fälle unterscheiden und A und C bestimmen.

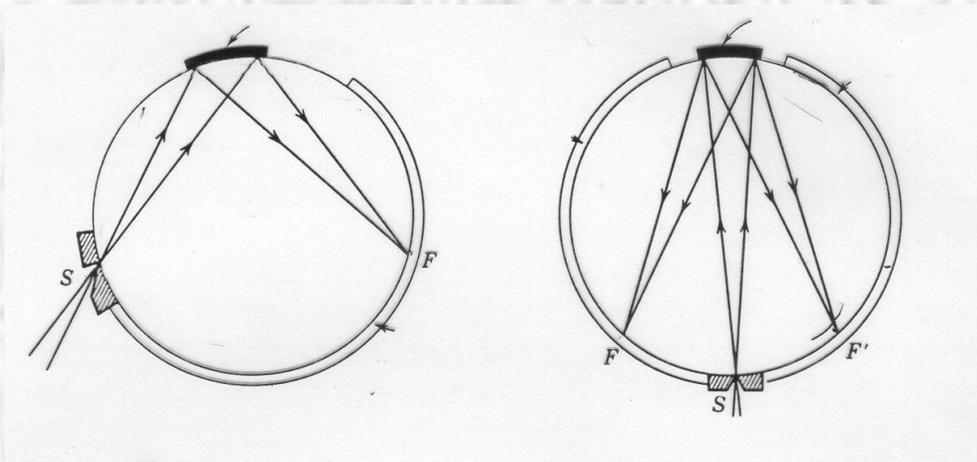
h k l	1 0 0	1 1 0	2 0 0	2 1 0	2 2 0	3 0 0
N_{tetr}	1	2	4	5	8	9
N_{hex}	1	3	4	7	12	9

Fokussierende Verfahren

a) Die Anordnung nach [Seemann-Bohlin](#)

Die Probe liegt als Flachpräparat auf dem Umfang der Kamera. Der Divergente Röntgenstrahl wird durch die Reflexion an den Netzebenen auf dem Umfang wieder fokussiert. Die Fokussierung ist nur im Rückstrahlbereich gut.

⇒ [schärfere Linien](#)



b) Die Anordnung nach [Guinier](#)

Das Verfahren verwendet einen fokussierenden Monochromator. Dadurch wird ein konvergentes monochromatisches Strahlenbündel erzeugt.

Der Monochromator

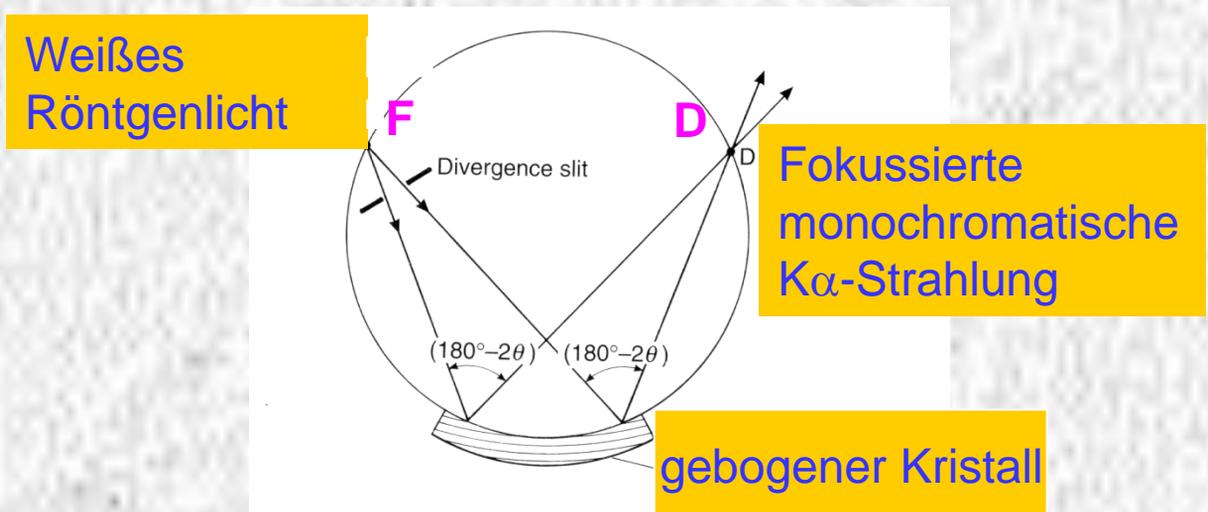
Zur Erzeugung **monochromatischer** Strahlung verwendet man die Beugung des weißen Röntgenlichts an einem Einkristall:

Läßt man das Röntgenlicht unter dem Winkel ϑ , der nach der Bragg'schen Gleichung der gewünschten Wellenlänge der $K\alpha$ - Linie entspricht, auf eine ausgewählte Netzebene mit dem zugehörigen Abstand d_{hkl} fallen, wird nur diese Wellenlänge reflektiert.

⇒ **monochromatisches Röntgenlicht**

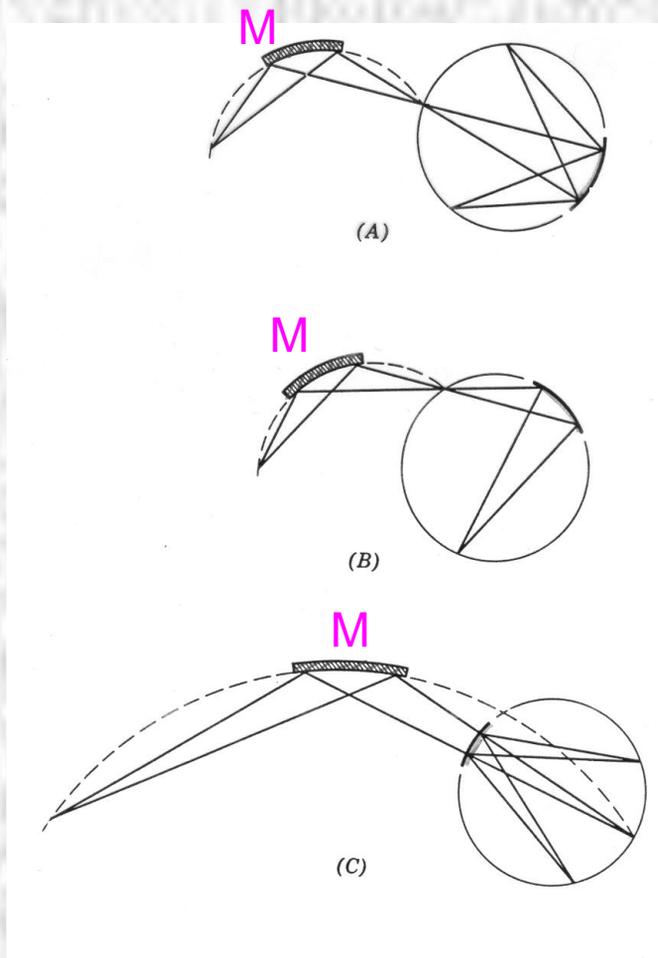
Der fokussierende Monochromator:

Man verwendet ein Einkristallplättchen, das zu einem Kreissegment mit dem Radius R gebogen ist und zusätzlich mit einem Radius $R/2$ angeschliffen ist.



Alle Strahlen, die von einem Röhrenfokus F auf dem Kreis mit $R/2$ ausgehen, werden als monochromatische Strahlung auf dem Kreis fokussiert.

Die Guinier - Kamera



Das Guinier Verfahren verwendet die Seemann-Bohlin Geometrie (d.h. ein Flachpräparat auf dem Kameraumfang) und einen fokussierenden Monochromator.

Es können durch Drehung der Kamera verschiedene Aufnahmegeometrien gewählt werden: Rückstrahl-Geometrie, asymmetrische Geometrie oder Vorstrahlgeometrie.

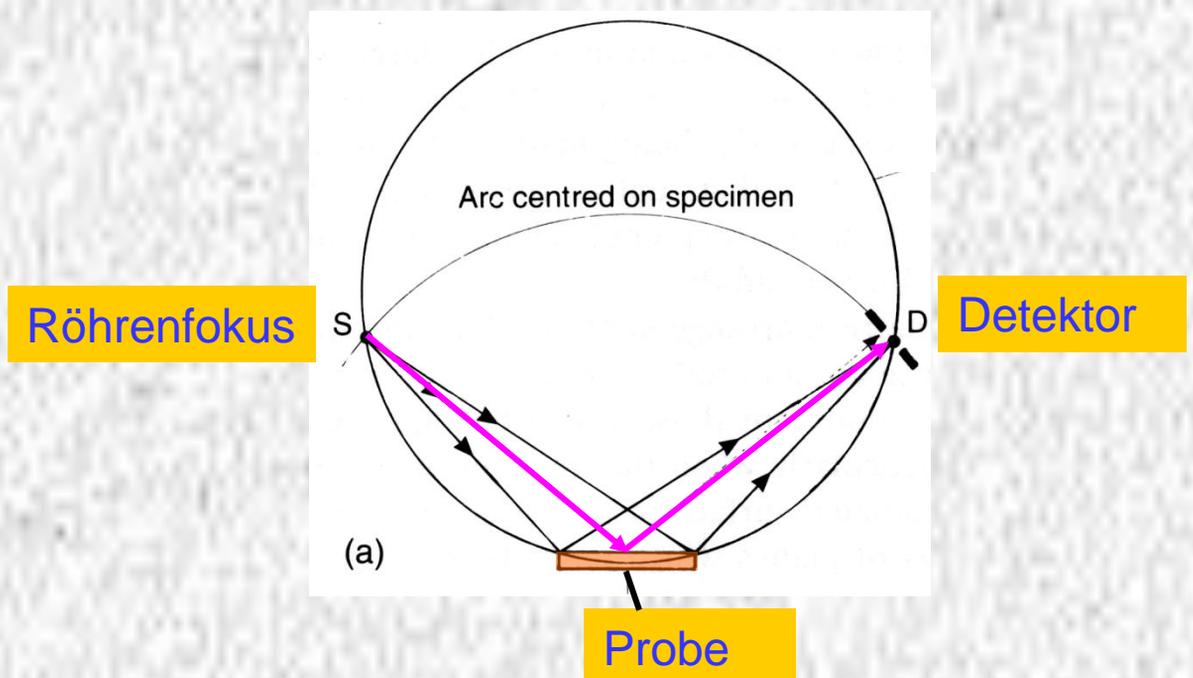
⇒ scharfe Linien für jede Geometrie

Vor- und Nachteile der Filmmethode:

- Lage der Interferenzen läßt sich sehr genau bestimmen. \Rightarrow genaue Gitterkonstanten
- Verwendung geringer Probenmengen (z.B. wenige μg)
- Eine Messung der Intensitäten ist nur sehr ungenau möglich.

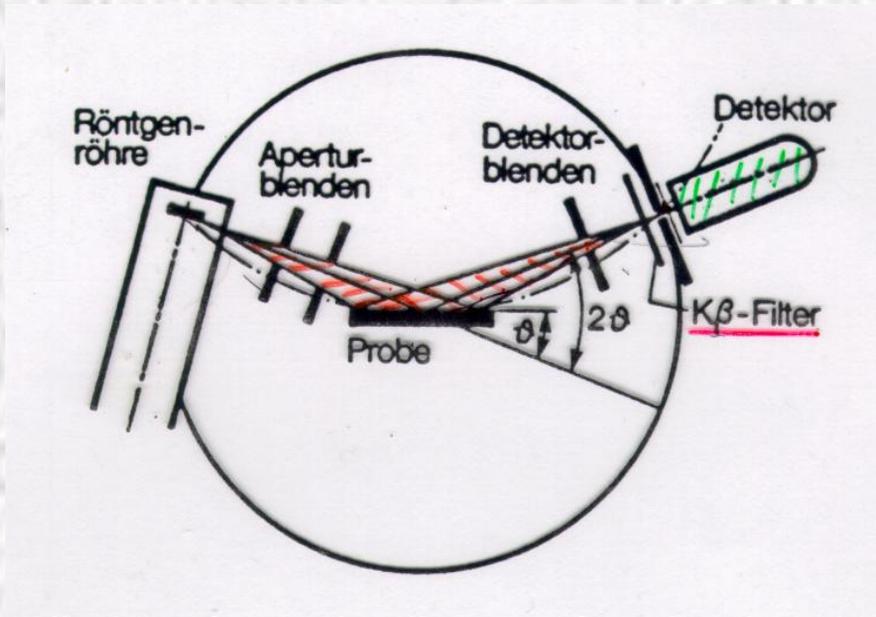
Diffraktometer

Beim Diffraktometer werden die Interferenzen mit einem Detektor gemessen. Fokus der Röhre und Detektor liegen auf einem Kreis, in dessen Zentrum sich die ebene Probe befindet.



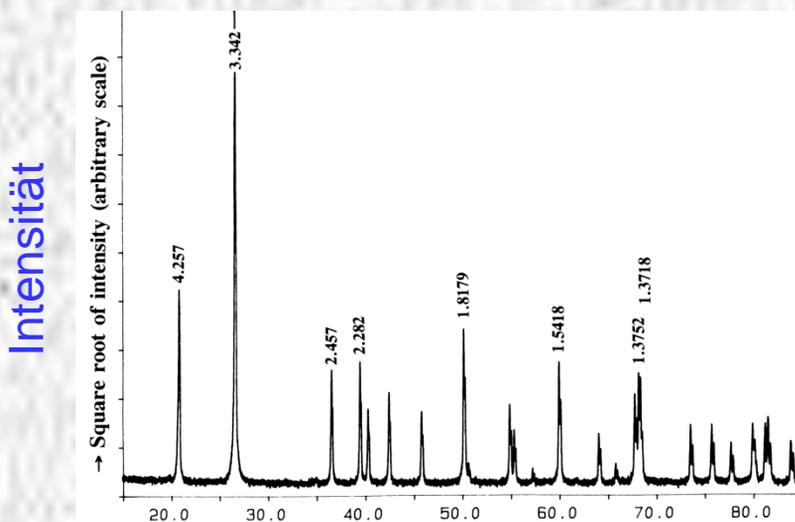
Diffraktometer-Geometrie nach Bragg-Brentano

Aufbau des Diffraktometers:



Um die Interferenzbedingung für eine bestimmte Netzebene einzustellen muß das Präparat um den Winkel ϑ und der Detektor um den Winkel 2ϑ gedreht werden.

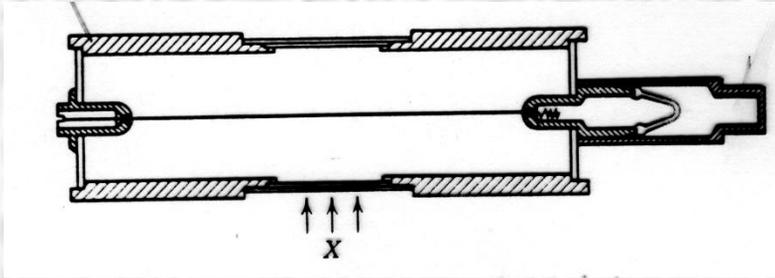
Das Präparat reflektiert die gebeugten Strahlen wie ein Spiegel und fokussiert sie auf den Detektorspalt. Ein kontinuierliches Drehen des Präparats und Detektors mit der ϑ - 2ϑ -Kopplung liefert ein Diagramm der Interferenzen.



→ 2θ

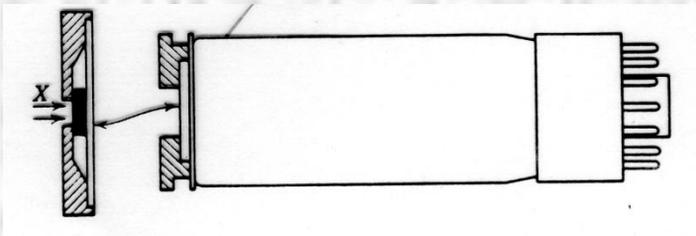
Detektoren

a) gas-gefüllte Geiger-Müller Zähler :



Ein Röntgenquant erzeugt durch Ionisation in der Zählerkammer eine Ladungswolke, die sich an der Drahtelektrode entlädt und einen elektrischen Impuls erzeugt.

b) Szintillationszähler :



Ein Röntgenquant erzeugt in einem Szintillatorkristall einen Lichtblitz, der durch einen Photoverstärker (Multiplier) in einen elektrischen Impuls umgewandelt wird.

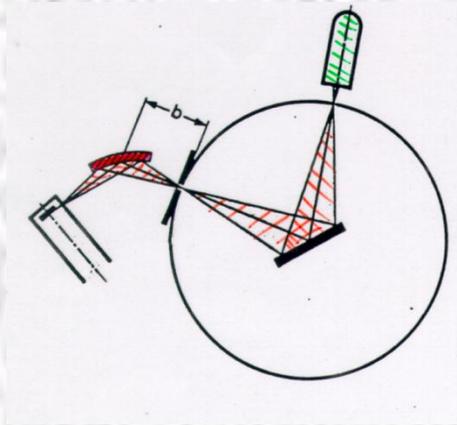
Besonderheit : Die Höhe des Zählimpulses ist ein Maß für die Photonenenergie des Röntgenquants. Das erlaubt eine Diskriminierung der Strahlen, die nicht der $K\alpha$ - Linie entsprechen.



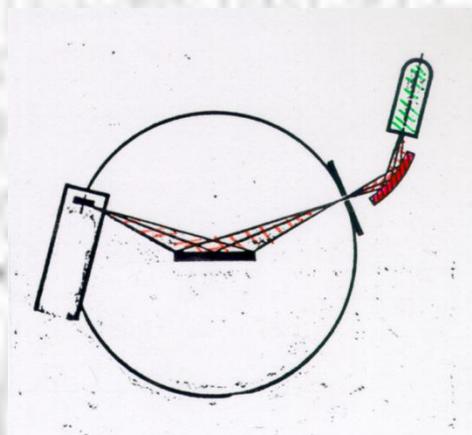
gutes Signal/Rauschverhältnis
Glättung des Untergrundes

Verbesserung der Qualität der Diffraktometeraufnahmen :

- a) Zur Unterdrückung der $K\beta$ -Strahlung kann ein $K\beta$ -Filter in der Strahlengang eingefügt werden.
- b) Verwendung eines Primärmonochromators



- c) Verwendung eines Sekundärmonochromators
Dieser ist besonders nützlich, wenn die Probe bei der verwendeten Strahlung zur Fluoreszenz angeregt wird.



Vorteil der Diffraktometeraufnahmen : Man kann Intensitäten messen

Nachteil : Man benötigt große Probenmengen

Die qualitative Analyse

Jede Phase erzeugt ihr eigenes charakteristisches Liniendiagramm

Liniendiagramm = „Fingerabdruck“ einer Substanz



Vergleich eines gemessenen Liniendiagramms mit Diagrammen aus einer Datenbank

Man geht folgendermaßen vor:

- Bestimmung aller d-Werte aus einem gemessenen Liniendiagramm .
- Abschätzung der Intensitäten der 3 stärksten Linien
Normierung auf die stärkste Linie.
- Aufsuchen der Substanz in einer Datenbank, in der alle bekannten Substanzen nach d-Werten der 3 stärksten Linien geordnet sind.

Die Datenbank der Pulverdaten : „ICDD - Datei“

Sie enthält folgende Informationen :

- Die d-Werte der 3 stärksten Linien
- Die Intensitäten dieser Linien normiert auf die stärkste Linie (=100)
- Angaben über die experimentellen Bedingungen
- Kristallographische Daten
- Optische Daten
- Angaben zur Herkunft, Präparation, zum Chemismus etc.
- Chemische Formel, Name und evtl. Mineralname.
- Tabelle aller beobachteten d-Werte mit ihren Intensitäten

Bei der Datenbank im Computer sucht der Computer die passende Substanz (oder evtl. mehrere Substanzen) heraus.

Bei der Datenbank in Form von Dateikarten verwendet man das Suchregister nach [Hanawalt](#).

Das Suchregister nach Hanawalt ist folgendermaßen aufgebaut :

Der d-Wert der stärksten Linie wird nach Gruppen unterteilt z. B. 3,59 - 3,50; 3,49 - 3,45;

Innerhalb jeder Gruppe sind die Substanzen nach abnehmenden d-Werten ihrer zweitstärksten Linie angeordnet.

Daneben ist die drittstärkste Linie mit der chemischen Formel und einer Datei-Nummer angegeben.

Unter dieser Nummer findet man das Datenblatt der Substanz

Beispiel für eine Gruppe im Suchregister :

Die Hanawalt-Gruppe 3,593,50

d-Werte	Intens.	Formel	Name	Datei-Nr.
3.55 2.18 1.86	90 100 90	CuInTe ₂	Copper indium telluride	6-0605
3.54 2.17 3.07	100 74 34	AlSb	Aluminum antimony	6-0233
3.54 2.17 3.07	100 41 32	SnI ₄	Tin IV iodide	6-0232
3.54 2.17 1.85	100 90 80	Li ₅ TiAs ₃	Lithium titanium arsenide	7-91
3.50 2.17 1.85	52 100 90	α-CuI	Alpha copper iodide	6-0623
3.54 2.16 3.19	40 100 83	BaCrO ₄	Barium chromate	1-1221
3.53 2.16 2.74	44 100 65	ZrB ₂	Zirconium boride	6-0610
3.54 2.16 1.86	100 100 90	Li-MnAs ₄	Lithium manganese (V) arsenide	14-43
3.53 2.16 1.85	80 100 80	α-Cu ₂ HgI ₄ (at 90°C)	Alpha copper iodomercurate (II)	3-0967
3.52 2.16 1.84	100 67 44	GaSb	Gallium antimony	7-215
3.51 2.16 1.84	100 100 70	Cu ₂ Te (high temp.)	Copper tellurium	7-106
3.52 2.16 1.83	100 100 90	Li ₃ MnAs ₂	Lithium manganese (III) arsenide	14-42
3.51 2.15 1.84	90 100 90	Li ₅ GeAs ₃	Lithium germanium arsenide	7-100
3.51 2.15 1.84	100 51 32	HgSe	Mercury (II) selenide	8-469
3.51 2.15 1.24	60 100 100D	AuGa ₂	Gallium gold	3-0969
3.51 2.14 3.05	100 50 45	Rb ₇ U ₆ F ₃₁	Rubidium uranium fluoride	10-137
3.50 2.14 1.83	100 80 70	Li ₅ SiAs ₃	Lithium silicon arsenide	7-148
3.50 2.14 1.83	100 67 54	ZnTe	Zinc telluride	1-0582
3.52 2.11 2.86	100 100 70	Cd _{1.25} Bi _{1.5} O ₂ Cl ₃	Cadmium bismuth oxychloride	12-119

Um einen Fehler bei der Intensitätsabschätzung der drei stärksten Linien auszuschließen, ist jede der drei Linien in zyklischer Vertauschung als „stärkste“ Linie in der entsprechenden Hanawalt-Gruppe aufgeführt.

Beispiel für ein Datenblatt der ICDD-Datei :

7-210

d	3.10	4.76	3.07	4.76	CaWO ₄	CALCIUM TUNGSTATÉ	SCHEELITE	★		
I/I ₁	100	53	31	53						
Rad. CuKα ₁ λ 1.5405 Filter Ni Dia.					d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Cut off I/I ₁ SPECTROMETER					4.76	53	101	1.3358	3	217
Ref. NBS CIRCULAR 539, VOL 6 (1956)					3.10	100	112	1.3106	3	400
Sys. TETRAGONAL S.G. C _{4H} ⁶ - I ₄₁ /A					3.072	31	103	1.2638	2	411
a ₀ 5.242 b ₀ c ₀ 11.372 A C					2.844	14	004	1.2488	13	316
α β γ Z 4 Dx 6.12					2.622	23	200	1.2284	2	109
Ref. IBID.					2.296	19	211	1.2074	5	332
ξ α 1.918 n ω β 1.935 ξ γ Sign +					2.256	3	114	1.2054	5	413
2V D mp Color COLORLESS					2.0864	5	105	1.1901	4	404,307
Ref. IBID.					1.9951	13	213	1.1728	1	420
SAMPLE FROM KERNVILLE, CALIFORNIA; SPECT. ANALYSIS					1.9278	28	204	1.1280	5	228
SHOWS < 1.0% MO; < 0.1% NA; < 0.01% AL, SI, SR; < 0.001% AG, CR, CU, MG, MN.					1.8538	12	220	1.1096	2	415
PATTERN MADE AT 25°C.					1.7278	5	301	1.0870	5	1.1.10,424
REPLACES 1-0806					1.6882	16	116	1.0838	8	327,501
					1.6332	10	215	1.0439	3	431,2.0.10
					1.5921	30	312	1.0351	2	336
					1.5532	14	224	1.0140	6	1.0.11
					1.4427	6	321	1.0116	4	512
					1.4219	2	008	0.9699	1	521,2.2.10
					1.3859	3	305	.9636	4	408
					1.3577	4	323	PLUS 26	LINES	TO 0.7937

Eine möglichst gute Übereinstimmung aller gemessenen d-Werte mit denen des Datenblatts wird überprüft. Damit ist gleichzeitig die Indizierung der gemessenen Linien gegeben.

Die quantitative Analyse

Ziel: Bestimmung der **Phasen** und deren **Anteile** in einem Gemisch verschiedener Substanzen.

Prinzip: Die **Lage** der Linien (d-Werte) charakterisiert die **Phase**.
Die **Intensität** der Linien charakterisiert den **Anteil**.

Problem: Der Zusammenhang zwischen dem Gewichtsanteil einer Phase und der Intensität der Interferenzen ist nicht linear.
Grund : \Rightarrow **Absorption**

Absorption von Röntgenstrahlen :

Ursache für Absorption: Photoionisation, elastische und inelastische Streuung.

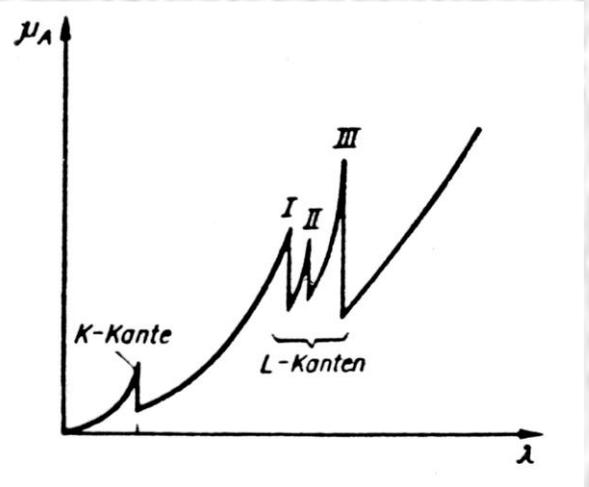
$$dI/I = - \mu dx$$

$$I = I_0 \exp(-\mu x)$$

dI = Intensitätsänderung der Intensität I
nach durchlaufener Wegstrecke dx

μ = linearer Absorptionskoeffizient

Der lineare Absorptionskoeffizient eines Elements besitzt wegen der Photoionisation eine „Kantenstruktur“



Der lineare Absorptionskoeffizient μ eines Elements ist in Tabellen in Werten von (μ/ρ) angegeben.

ρ = Dichte

(μ/ρ) = Massenabsorptionskoeffizient

$\left(\frac{\mu}{D}\right)$ in $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$

Element	MoK α	CuK α	Element	MoK α	CuK α
H 1	0,380	0,435	Pd 46	24,1	206
He 2	0,207	0,383	Ag 47	25,8	218
Li 3	0,217	0,716	Cd 48	27,5	231
Be 4	0,298	1,50	In 49	29,3	243
B 5	0,392	2,39	Sn 50	31,1	256
C 6	0,635	4,60	Sb 51	33,1	270
N 7	0,916	7,52	Te 52	35,0	282
O 8	1,31	11,5	I 53	37,1	294
F 9	1,80	16,4	Xe 54	39,2	306
Ne 10	2,47	22,9	Cs 55	41,3	318
Na 11	3,21	30,1	Ba 56	43,5	330
Mg 12	4,11	38,6	La 57	45,8	341
Al 13	5,16	48,6	Ce 58	48,2	352
Si 14	6,44	60,6	Pr 59	50,7	363
P 15	7,89	74,1	Nd 60	53,2	374
S 16	9,55	89,1	Pm 61	55,9	386
Cl 17	11,4	106	Sm 62	58,6	397
A 18	13,5	123	Eu 63	61,5	425
K 19	15,8	143	Gd 64	64,4	439
Ca 20	18,3	162	Tb 65	67,5	273
Sc 21	21,1	184	Dy 66	70,6	286
Ti 22	24,2	208	Ho 67	73,9	128
V 23	27,5	233	Er 68	77,3	134
Cr 24	31,1	260	Tm 69	80,8	140
Mn 25	34,7	285	Yb 70	84,5	146
Fe 26	38,5	308	Lu 71	88,2	153
Co 27	42,5	313	Hf 72	91,7	159
Ni 28	46,6	45,7	Ta 73	95,4	166
Cu 29	50,9	52,9	W 74	99,1	172
Zn 30	55,4	60,3	Re 75	103	179
Ga 31	60,1	67,9	Os 76	106	186
Ge 32	64,8	75,6	Ir 77	110	193
As 33	69,7	83,4	Pt 78	113	200
Se 34	74,7	91,4	Au 79	115	208
Br 35	79,8	99,6	Hg 80	117	216
Kr 36	84,9	108	Tl 81	119	224
Rb 37	90,0	117	Pb 82	120	232
Sr 38	95,0	125	Bi 83	120	240
Y 39	100	134			
Zr 40	15,9	143			
Nb 41	17,1	153			
Mo 42	18,4	162			
Tc 43	19,7	172			
Ru 44	21,1	183			
Rh 45	22,6	194			

Absorption in einer Verbindung :

Der (μ/ρ) - Wert einer Verbindung summiert sich aus einzelnen (μ/ρ) - Werten der beteiligten Atome.

$$(\mu/\rho)_{\text{verb.}} = \sum N_i A_i / M (\mu/\rho)_i$$

N_i = Zahl der Atome der Sorte i

A_i = Atomgewicht der Atome der Sorte i

M = Molekulargewicht der Verbindung

Beispiel : Ein Gemisch aus zwei Verbindungen

$$I_1 = \frac{W_1 \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_1 I_1^0}{W_1 \left(\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_1 - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_2 \right) + \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_2}$$

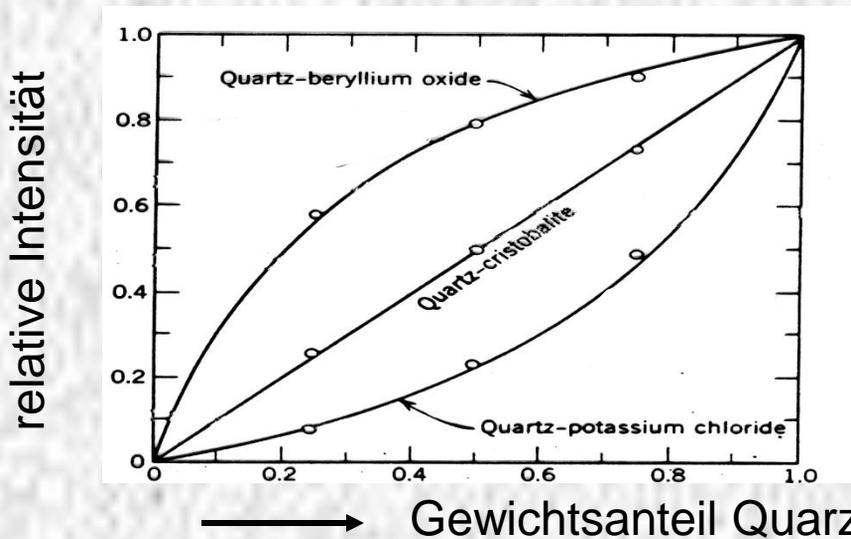
I_1^0 = Intensität der reinen Komponente 1 ohne Beimischung von Komponente 2.

I_1 = Intensität der Komponente 1 im Gemisch

W_1 = Gewichtsanteil der Komponente 1

(μ/ρ) = Massenabsorptionskoeffizient der jeweiligen Komponente

Beispiel : verschiedene Mischungen mit Quarz



Der Zusammenhang zwischen I_1 und W_1 ist nicht linear

1. Fall : Eine Mischung von Quarz und Berylliumoxid. Hier ist $(\mu/\rho)_Q > (\mu/\rho)_{Be}$
2. Fall: Eine Mischung von Quarz und Cristobalit . Hier ist $(\mu/\rho)_Q = (\mu/\rho)_{Cr}$
3. Fall: Eine Mischung von Quarz und Kaliumchlorid. Hier ist $(\mu/\rho)_Q < (\mu/\rho)_{KCl}$

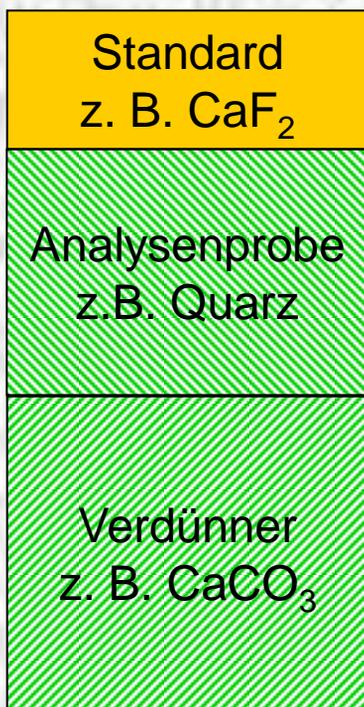
Quarz und Cristobalit sind zwei Modifikationen von SiO_2 , daher ist $(\mu/\rho)_Q = (\mu/\rho)_{Cr}$, \Rightarrow Linearität

Quantitative Analyse : 1. Methode

Innerer Standard \Rightarrow Eliminierung des Einflusses der Absorption.

1. Schritt :Erstellen einer Eichkurve

Eichproben



Man stellt mehrere Proben eines Gemisches aus Analysesubstanz und einem Verdünner mit variablen Gewichtsanteilen der Analysesubstanz her (z.B. 01). Diesem Gemisch wird stets der gleiche Anteil eines Standards beigemischt.

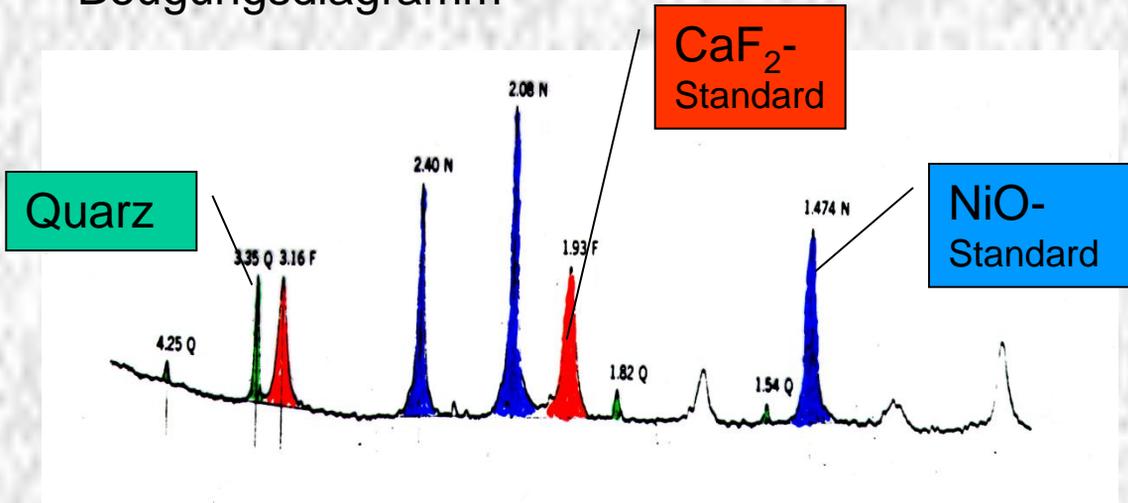
Mindestens eine Linie des Standards sollte im Beugungsdiagramm gut von einer Linie der Analysesubstanz getrennt sein.

Eichkurve = Gewichtsanteil der Analysesubstanz als Funktion des Intensitätsverhältnisses einer Linie der Analysesubstanz zu einer Linie des Standards

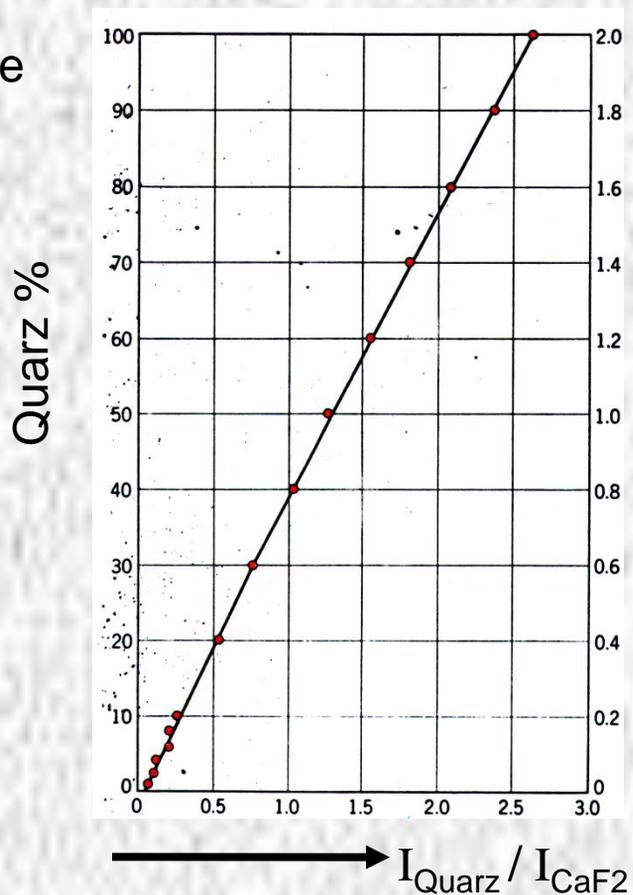
Beispiel :

Analyse von Quarz mit CaCO_3 als Verdünner und CaF_2 (oder NiO) als Standard

Beugungsdiagramm



Eichkurve



Quantitative Analyse : 2. Methode

Verfeinerung des Pulverdiagramms nach **Rietveld**.

Die Intensität des Diagramms wird aus den bekannten Strukturen der einzelnen Komponenten berechnet.

Nachteil eines Pulverdiffraktogramms:

Die starke Überlappung der einzelnen Bragg-Reflexe.

Methode:

⇒ Auswertung der an jeder Stelle gemessenen Intensität und nicht nur der isolierten Bragg-Reflexe.

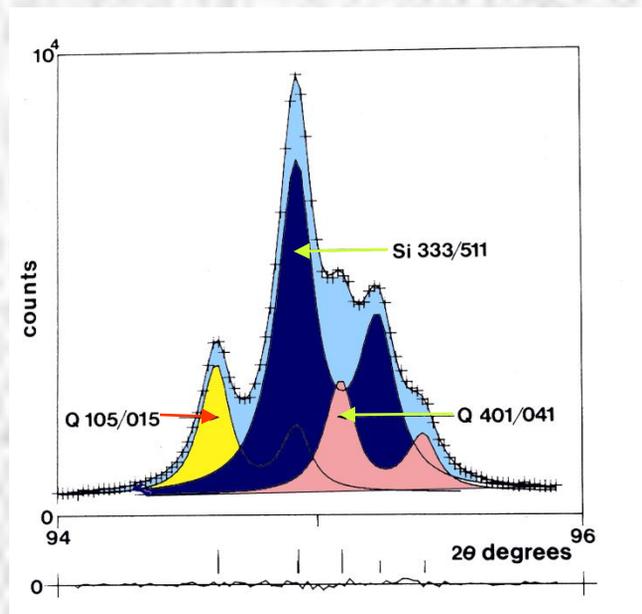
Die gemessene Linienform eines einzelnen Bragg-Reflexes setzt sich aus der natürlichen Linienform (z.B. Gaußfunktion) und anderen (z. T. experimentell) bedingten Faktoren zusammen.

⇒ Zerlegung der an jeder Stelle gemessenen Intensität in **Profilmfunktionen**, d. h. Zerlegung eines überlagerten Diagramms in einzelne Linien.

Alle experimentell bedingten Linienverbreiterungen werden herausgerechnet.

⇒ Addition der Liniendiagramme einzelner Komponenten zum Gesamtdiagramm liefert die Anteile einzelner Komponenten eines Gemischs.

Beispiel für eine Profilzerlegung:

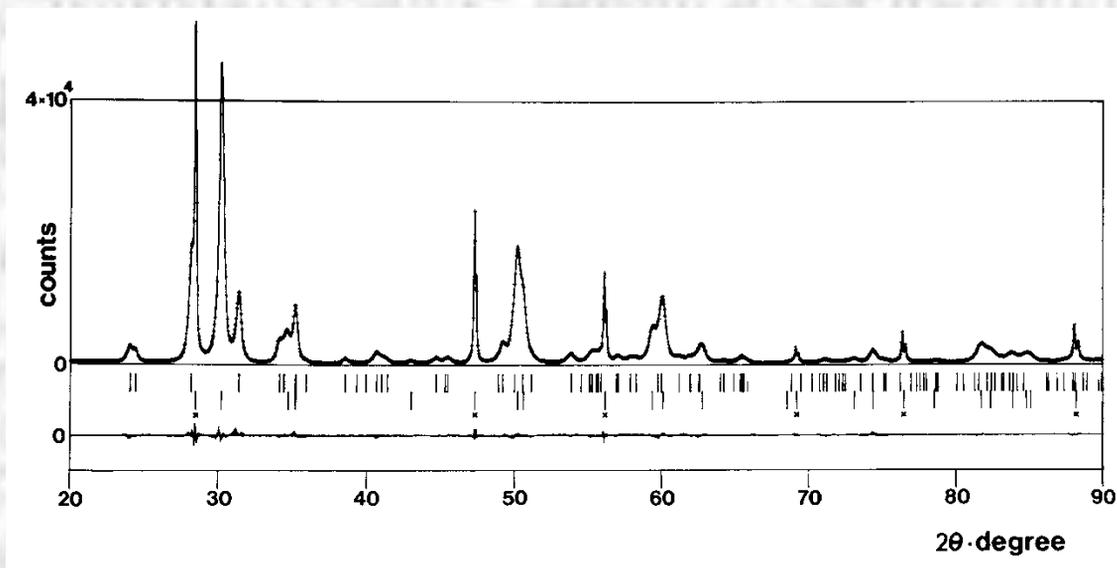


Drei überlappende Bragg-Reflexe von α -SiO₂ und Si;
 Jeder Reflex zeigt $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ - Aufspaltung.

+ = Meßpunkte

durchgezogene Linie = berechnetes Profil

untere Kurve = Differenzkurve



Profilanpassung des Diagramms einer Mischung von monoklinem und tetragonalem ZrO₂ mit Si-Standard