Arbeitskreis Bayerischer Physikdidaktiker

# **BEIITRAG AUS DER REIHE:**

Werner B. Schneider (Hrsg.)

# Wege in der Physikdidaktik

# Band 2 Anregungen für Unterricht und Lehre

ISBN 3 - 7896 - 0100 - 4

Verlag Palm & Enke, Erlangen 1991

## Anmerkung:

Die Bände 1 bis 5 sind (Ausnahme Band 5) im Buchhandel vergriffen. Die einzelnen Beiträge stehen jedoch auf der Homepage

http://www.solstice.de

zum freien Herunterladen zur Verfügung. Das Copyright liegt bei den Autoren und Herausgebern. Zum privaten Gebrauch dürfen die Beiträge unter Angabe der Quelle genutzt werden. Auf der Homepage www.solstice.de werden noch weitere Materialien zur Verfügung gestellt.

#### Friedrich Wörlen

## Laueaufnahmen in Experiment und Simulation bei einem Molekül-Einkristall

Kurzfassung

Laueaufnahmen bei einem Molekül-Einkristall erfordern einen fein gebündelten Röntgenstrahl, der sich im Einkristall aufgrund der Braggreflexionen an den verschiedenen Netzebenenscharen in Teilstrahlen aufspaltet. Die Teilstrahlen zeichnen auf die Röntgenfilmplatte ein Muster aus Reflexen, das charakteristisch ist für die Geometrie der Einheitszelle und die Symmetrie des Kristalls. Simulationsrechnungen liefern eine nahezu deckungsgleiche Verteilung der Reflexe in der Filmebene.

#### 1. Die Komponenten des Experiments

#### 1.1. Röntgenquelle

Den schematischen Aufbau einer Röntgenröhre zeigt Abb. 1. Die von der Glühkathode freigesetzten Elektronen beschleunigt ein elektrisches Feld, das eine zwischen Glühkathode und Anode anliegende von 20-50 kV erzeugt. Beschleunigungsspannung und Ano-Spannung denstrom (bis zu 150 mA) regelt eine elektronische Schaltung. Die hochbeschleunigten Elektronen treffen, zusammengefaßt in einem die Anode und geben dort ihre kinetische Energie ab Strahl. auf in Form von Röntgenstrahlung und Wärmeenergie. Das Ausmaß der der Anode zugeführten Wärmeenergie erfordert eine ständige Kühlung während des Betriebs.

Abb. 1: Prinzipzeichnung einer Röntgenröhre

- (1) Beschleunigungsspannung für die Elektronen
- (2) Heizspannung für die Glühkathode
- (3) Anode mit Wasserkühlung
- (4) Abschirmung mit Strahlungsfenster

Die von der Anode ausgehende Strahlung enthält zwei Komponenten: die Bremsstrahlung und die charakteristische

Anodenmaterial. Die Bremsstrahlung Strahlung von Molybdän als it beim Abbremsen der Elektronen in der Umgebung eines in der Anode. Die maximale Energie  $E_{max}$  der Elektronen beentsteht Atoms die kleinste vorkommende Wellenlänge  $\lambda_{min}$  des Spektrums. stimmt unterhalb von Emax wegen der unterschiedlichen Auftreffbedin-Da alle Energiebeträge vorkommen, enthält die Strahlung alle gungen Wellenlängen, die größer als  $\lambda_{\min}$  sind. Die Strahlung besitzt ein breites, wenig strukturiertes Intensitätsmaximum (s. Abb. 2.a).





<u>Abb. 2:</u> Das Bremsspektrum einer Röntgenquelle a. für zwei verschiedene Beschleunigungsspannungen  $U_1$  und  $U_2$  $(U_1 < U_2)$  und

b. für zwei verschiedene Anodenströme I<sub>1</sub> und I<sub>2</sub> (I<sub>1</sub><I<sub>2</sub>)

Wird die Beschleunigungsspannung erhöht, verschiebt sich  $\lambda_{\text{MiN}}$  hin zu kleineren Wellenlängen (s. Abb. 2.b). Eine Anhebung des Anodenstroms vergrößert die Intensitäten gleichmäßig in allen Wellenlängenbereichen.



Die bei der Anode ankommenden Elektronen schlagen bei den Atomen im Anodenmaterial auch Hüllenelektronen heraus. Durch Übergänge von Elektronen aus höheren Schalen begibt sich das Atom wieder in den Grundzustand und sendet gleichzeitig Photonen aus, die insgesamt die charakteristische Strahlung bilden. So entstehen beim in die dem Kern nächste K-Schale aus der nächsthöheren Übergang L-Schale die Photonen der K<sub>cc</sub>-Linie. Diese Linie ist bei Molybdän eine Doppellinie, weil sich die Elektronen der L-Schale in zwei energetisch nur wenig verschiedenen Zuständen befinden. Die Kg-Linie wird durch Photonen erzeugt, die beim Übergang eines Elektrons der M- in die K-Schale frei wird. Die Wellenlängen der Linien im charakteristischen Spektrum sind spezifisch für das Anodenmaterial (s. Abb. 3) und heben sich außerdem deutlich vom Untergrund ab, der aus Bremsstrahlung besteht.

Die Röntgenröhre befindet sich in einem strahlungsdichten Gehäu-

162

se. Ein Blendensystem, das einer Fensteröffnung vorgesetzt ist, erzeugt einen feinen Parallelstrahl, der auf den Kristall (s. Abbn. 4, 5) gerichtet wird. Beim Gang durch den auf das Goniometer gesetzten Kristall spaltet sich der Strahl auf. Die unterschiedlich abgelenken Teilstrahlen erzeugen die Punkte auf der Röntgenfilmplatte (Agfa Osray M3). Das Goniometer ermöglicht eine ausreichend weite Verkippung des Kristalls und seine Justierung.





a. Von der Seite

b. Von vorn

adress walker water

Abb. 5: Der 2,3-Dimethyl-Naphthalin-Einkristall auf dem Goniometer zusammen mit dem Blendensystem.

- (2) Einkristall (1) Vordere Blende
- (3) Röntgenstrahl (4) Goniometer
- (5) Achsen des Kristallsystems

#### 1.2. Der Einkristall

Das Naphthalin-Molekül C<sub>10</sub> H<sub>10</sub> besteht aus zwei kondensierten Ben-zolringen. Werden die beiden benachbarten H-Atome an einem Ende des Moleküls durch CH2-Gruppen (Methylgruppen) ersetzt, entsteht das 2,3-Dimethyl-Naphthalin-Molekül (DMN). DMN kristallisiert in einer im Mittel regelmäßigen, fischgrätenartigen Struktur, die der von Naphthalin gleicht. Es liegen Molekül-Einkristalle vor.

Die regelmäßige Anordnung kann man sich durch Translation der Einheitszelle, der kleinsten räumlichen Einheit des Einkristalls, in Richtung ihrer Kanten erzeugt denken. Sind die Abmessungen und Lagen der Moleküle (oder Atome) in der Elementarzelle bekannt, man die Lagen der anderen Moleküle im Kristall durch eine erhält Translation um ganzzahlige Vielfache der Kantenlängen in Richtung der Kanten. Beim monoklinen Gitter des DMN besitzt die Elementarzelle die Gestalt eines Parallelflachs mit den Kanten a = 0.8 nm, = 0.6 nm und c = 1.0 nm, sowie den Winkeln  $\alpha = 4(b,c) = 90^{\circ}$ ,  $\beta 4(a,c) = 105^{\circ}$  und  $\gamma = 4(b,a) = 90^{\circ}$  (s. Abb. 6). Die Achsen eib = räumlichen Koordinatensystems gewinnt man durch Verlängerung nes Kanten a, b und c der Einheitszelle. Den Nachteil, schiefder winklig zu sein, behebt man durch Einführen einer zur (a,b)-Ebene senkrechten c\*-Achse. Beide so definierten Systeme bezeichnet man als Kristallsysteme.

<u>Abb. 6:</u> Die Einheitszelle des DMN-Einkristalls mit dem C-Atomgerüst der beiden Moleküle pro Elementarzelle. Die Abmessungen der Einheitszelle sind a = 0.8 nm, b = 0.6 nm, c = 1.0 nm. Die Winkel zwischen den Kanten sind  $\alpha(b,c) = 90^\circ = \gamma(a,b)$ und  $\beta(a,c) = 105^\circ$ .



Zahlreiche Richtungen im Einkristall zeichnen sich durch Translationsinvarianz aus. Eine Verschiebung des Kristallgitters in eine dieser Richtungen bildet den Einkristall auf sich ab. Je zwei und linear unabhängige Richtungen definieren eine Netzebene.

#### 1.3. Laueaufnahmen mit Röntgen- und Neutronenstrahlen

Fällt der Röntgenstrahl längs der (-c\*)-Richtung auf den Kristall (vgl. Abb. 6), ergibt sich das Lauebild der Abb. 7.a. Die Reflexe sind die an den Netzebenen des Einkristalls unter den zugehörigen Braggwinkeln 🛛 🗖 (Glanzwinkel) "reflektierten" Intensitäten der und entstehen durch konstruktive Interferenz der an be-K<sub>a</sub>-Linie nachbarten Netzebenen reflektierten Teilstrahlen. Sie sind auf dem Film schon nach relativ kurzer Belichtungszeit sichtbar. Wird vorjustierte Kristall auf das Goniometer gesetzt, kann man der geeigneten Verkippungen erreichen, daß die c\*-Achse exakt in mit einfallenden Röntgenstrahls zeigt. Experiment und des Richtung dann annähernd deckungsgleiche Lauebilder. Simulation liefern Belichtungszeit auf mehrere Stunden erhöht, zeigt sich Wird die zusätzlich eine diffuse Struktur in der Umgebung der Reflexe.

Verwendet man anstelle der Röntgenstrahlen thermische Neutronen,



Abb. 7:

а.

a. Kontaktabzug einer Röntgenfilmplatte mit den Achsen a und b des Kristallsystems (s. Abb. 6).

a

Man erkennt die von der  $K_{\infty}$ -Linie erzeugten Reflexe und die diffusen Intensitäten, die in der Umgebung verschiedener Reflexe zu finden sind. Die c\*-Achse ist senkrecht auf der Bildebene.

b. Mit thermischen Neutronen aufgenommenes Lauebild.

erhält man das analoge Lauebild (s. Abb. 7.b).

 Entwicklung einer Modellvorstellung von der Entstehung der Reflexe

Um Ordnung in die Vielfalt der Reflexe zu bringen, benötigt man eine Modellvorstelleung, die von der Geometrie der Anordnung und dem Bragg-Gesetz ausgehend zu einer, zum experimentellen Befund deckungsgleichen Verteilung der Reflexe führt. Folgt man diesem Weg, wird die Bedeutung der Begriffe Wellenvektor und Streudreieck im Umfeld der Bragg-Reflexion deutlich.

### 2.1. Der Wellenvektor

Betrachten wir zunächst eine eindimensionale Lichtwelle, die sich längs einer x-Achse ausbreitet. In einer zur x-Achse senkrechten Ebene am Ort x' = 0 hänge die Wellenfunktion  $\Psi(x;t)$  von der Zeit t ab

 $\psi(0;t) = A \cdot \cos(\Phi)$ ; Phase:  $\Phi = w \cdot t$ ; Kreisfrequenz: w = konst.

Der Wert der Wellenfunktion  $\Psi(x';t)$  ist zum gleichen Zeitpunkt t am Ort x' > 0 von der Phasendifferenz  $\Phi = \Phi_1 - \Phi_2$  bestimmt. Der zeitabhängige Anteil  $\Phi_1 = w \cdot t$  enthält als Proportionalitätskonstante die Kreisfrequenz w, während es beim ortsabhängigen Anteil  $\Phi_2 = k \cdot x$  die Wellenzahl k =  $2\pi/\lambda$  ist.  $\Phi_2$  berücksichtigt die zusätzliche Phase aufgrund der Ausbreitung der Welle mit endlicher Geschwindigkeit. Die Wellenzahl k gibt dabei den Bruchteil einer vollen Phase an, die der Wellenlänge  $\lambda$  entspricht. Insgesamt ist damit die Wellenfunktion  $\Psi(x';t)$  am Ort x' zum Zeitpunkt t

$$\boldsymbol{\Psi}(\mathbf{x}';\mathbf{t}) = \mathbf{A} \cdot \cos(\mathbf{w}\mathbf{t} - \mathbf{k}\mathbf{x}') \quad (1).$$

Eine ebene Welle im Raum beschreiben wir in einem karthesischen Koordinatensystem, das die orthonormalen Vektoren  $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$ ,  $\vec{e}_z$  definieren und dessen Ursprung sich in der Ebene x' = 0 befindet. In Gleichung (1) muß daher nur der ortsabhängige Anteil  $\Phi_2$  umgeschrieben werden. x' entspricht dabei einem Punkt im Raum, dessen Ortsvektor  $\vec{r} = x \cdot \vec{e}_x + y \cdot \vec{e}_y + z \cdot \vec{e}_z$  die Koordinaten x, y, z enthält. Die Ausbreitungsrichtung der Welle ist durch den Einheitsvektor

$$\vec{e} = \cos(\delta_1) \cdot \vec{e}_X + \cos(\delta_2) \cdot \vec{e}_Y + \cos(\delta_3) \cdot \vec{e}_Z$$

gegeben, der mit den Koordinatenachsen die Winkel  $\delta_i$  (i = 1, 2,3) einschließt. Zusammen mit der Wellenzahl k =  $2\pi/\lambda$  ergibt sich der Wellenvektor zu k = k·ē. Mit dem Skalarprodukt vereinfacht sich die Schreibweise, sodaß  $\Phi_2 = \vec{r} \cdot \vec{k}$  ist. Für den Wert der Wellenfunktion am Ort  $\vec{r}$  und zum Zeitpunkt t folgt somit

 $\Psi(\vec{r},t) = A \cdot \cos(wt - \vec{k} \cdot \vec{r}).$ 

2.2. Von der Netzebene zum reziproken Gitter

Der Wellenvektor des einfallenden Röntgenstrahls sei  $\vec{k_i}$ . Im Punkt M treffe dieser Strahl auf eine der Netzebenen im Einkristall. Der Einfallswinkel sei  $\Theta$ . Nur bei konstruktiver Interferenz der Teilstrahlen benachbarter Netzebenen ergibt sich ein "Reflex", unter dem zugehörigen Glanzwinkel  $\Theta_n$ . Der Wegunterschied dieser Teilstrahlen beträgt  $2 \cdot d \cdot \sin(\Theta_n)$ , wenn d der Abstand der Netzebenen ist, und muß ein n-faches (n  $\epsilon$  Z) der Wellenlänge  $\lambda$  sein. Beides ergibt zusammen die bekannte Bragg-Bedingung

$$\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\lambda} = 2\mathbf{d} \cdot \sin(\Theta_{\mathbf{n}})$$
.

Die Spitzen der möglichen, dem reflektierten Strahl zugeordneten  $\vec{k_f}$ -Vektoren liegen auf einer Ewaldkugel mit Mittelpunkt M und Radius  $r = |\vec{k_i}| = 2\pi/\lambda$ .  $\vec{k_i}$  und  $\vec{k_f}$  schließen den Winkel 20, ein und bilden die gleichen Schenkel des Streudreiecks (s. Abb. 8). Die Basis dieses Dreiecks ist der Vektor  $\vec{\tau} = \vec{k_i} - \vec{k_f}$ , der senkrecht auf der reflektierenden Netzebenenschar steht und für dessen Betrag aus der Geometrie des Streudreiecks folgt

$$\tau/2 = k_i \cdot \sin(\Theta_n) = 2\pi/\lambda \cdot \sin(\Theta_n) \quad (2).$$

Nach einer Umformung der Bragg-Beziehung









<u>Abb. 8:</u> a. Braggreflexion an einer Netzebenen-

- schar des Einkristalls
- (1) Ewaldkreis
- (2) Wellenvektor  $\vec{k}_i$  des einfallenden Strahls
- (3) Ausschnitt der Netzebenen des Einkristalls
- (4) Einfallswinke<u>l</u> Θ
- (5) Wellenvektor  $\overline{k_f}$  des reflektierten Strahls
- b. Das Streudreieck für die Bragg-Reflexion an den Netzebenen ist ein gleichschenkliges Dreieck mit der Schenkellänge  $|\vec{k_i}| =$  $|\vec{k_f}|$  und der Basis  $\vec{\tau} = \vec{k_i} - \vec{k_f}$ .  $\vec{\tau}$  ist ein Ortsvektor im reziproken Gitter.

$$2\pi/2d = (2\pi/\lambda) \cdot \sin(\Theta_n)$$
(3)

bekommt man durch den Vergleich der Koeffizienten

 $\tau = 2\pi/d.$ 

Damit erhält man für jeden Netzebenenabstand d den zu der Schar gehörigen  $\overline{t}$ -Vektor. Alle  $\overline{t}$ -Vektoren sind Ortsvektoren im reziproken Gitter. Der Wellenvektor des einfallenden Röntgenstrahls und die Ortsvektoren des reziproken Gitters legen auch die Streudreiecke zu jeder vorkommenden Netzebenenschar fest. Damit läßt sich die Lage der Reflexe auf der Röntgenfilmplatte konstruieren oder berechnen.

#### 2.3. Berechnete Lage der Lauereflexe

Als Beispiel für eine Berechnung der Reflexe in der Filmebene betrachten wir einen Röntgenstrahl, der in Richtung der (-c\*)-Achse auf den DMN-Einkristall fällt und an einer zur b-c-Ebene parallelen Netzebene reflektiert wird. Für den Abstand benachbarter Ebenen gibt man mit Hilfe von Abb. 9 an: d = a·sin(75°). Damit ist die Länge des t-Vektors bekannt:  $\tau = 2\pi/d = 2\pi/(a\cdot sin(75°))$ . Da t in Richtung der Normale der b-c-Ebene zeigt, kennt man auch die Länge der Strecke [OT]. Der Mittelpunkt M des Ewaldkreises ist der Schnittpunkt der Mittelsenkrechten auf [OT] mit der c\*-Achse. Der Kreisradius ist gleich dem Betrag des Wellenvektors  $\{\vec{k}_i\} =$  $\{\vec{OM}\}$ . Man erhält einen Reflex an dieser Netzebenenschar, wenn im



<u>Abb. 9:</u>

Figur zur Berechnung des Gitterpunktes T zum Gittervektor  $\vec{\tau} = \vec{OT}$  im reziproken Gitter. **t** ist der Normalenvektor auf die Netzebenenschar, die parallel zur b-c-Ebene im DMN-Einkristall verläuft. △ OTM ist das Streudreieck. a,c: Kanten der Einheitszelle. Die Kante b verläuft senkrecht zur Zeichenebene. Der Wellenvektor der einfallenden Welle ist  $\vec{k_i} = M\vec{F}$ . Er erzeugt auf dem Röntgenfilm den zentralen Fleck F'. Der Wellenvektor  $\overline{k_f}$  erzeugt auf dem Röntgenfilm den Reflex am Ort T'. Bei dieser Abbildung wird das rechtwinklige Dreieck  $\Delta$ FTM in das ∆F'T'M durch zentrische

Streckung abgebildet ( $\overline{MF}$ ' = Entfernung Kristall-Filmebene).

angebotenen Röntgenspektrum die Wellenlänge  $\lambda = 2\pi/\overline{OM}$  vertreten ist. Die Lage der Reflexe in der Filmebene ergeben sich durch zentrische Streckung (s. Abb. 9). Einen vollständigen Formelsatz zur Berechnung aller Punkte des reziproken Gitters kann der Literatur (z.B. [3]; vgl. Abschnitt 4.) entnommen und die weiteren Reflexe berechnet werden.

#### <u>Abb. 10:</u>

Für die in Abb. 4 gezeigte Geometrie und für die Wellenlänge der  $K_{\alpha}$ -Linie bei Molybdän berechnete Verteilung der Reflexe bei DMN. Die Lage der Reflexe p, p', r, r', s, s', u, v, w ist klar zu erkennen und sie können den Punkten des reziproken Gitters zugeordnet werden.



#### 3. Vergleich von Experiment und Rechnung

Im Vergleich zum Betrag des Wellenvektors  $|\vec{k}_i|$  der K<sub> $\alpha$ </sub>-Linie bei einer Molybdänanode sind die Abstände der Gitterpunkte im reziproken Gitter von DMN klein. Beim realen Kristall können diese Punkte dieses Gitters nicht beliebig scharf sein, weil i.a. nicht perfekte Netzebenen vorliegen. Daher erzeugt die sehr intensive Strahlung der K<sub> $\alpha$ </sub>-Linie schon nach relativ kurzer Belichtungszeit (wenige Minuten) deutlich sichtbare Reflexe. In der Praxis reichen diese zur Justierung des Kristalls aus, insbesondere dann, wenn ihre Lage in der Filmebene aufgrund von Modellrechnungen (s. Abb. 10) bekannt sind.

Der Vergleich von berechneter und experimentell gefundener Verteilung der Reflexe ermöglicht die Überprüfung zahlreicher Informationen über den Aufbau des Einkristalls und der Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle:

- Voraussetzung für den Nachweis der Lauereflexe ist das Vorliegen einer einkristallinen Struktur in den Bereichen, die der Röntgenstrahl erfaßt. Eine Translation des Einkristalls darf diese Verteilung nicht verändern. So läßt sich der Kristall punktweise auf und den Erhalt einer einkristallinen Struktur abtasten. - Durch Symmetrieoperationen wird das Kristallgitter auf sich abgebildet. Die für den Einkristall charakteristischen Symmetrien bestimmen auch die Symmetrie der Reflexe. So folgt z.B. bei DMN, daß die a-c-Ebene Spiegelebene ist.

- Die Elementarzelle von DMN enthält zwei Moleküle. Das erste Molekül besetzt den Eckpunkt einer Elementarzelle, während das zweite sich im Diagonalenschnittpunkt der Grundfläche befindet. Zusammen mit der Kristallsymmetrie folgen daraus Auslöschungsgesetze, die das Auftreten bestimmter Reflexe verhindern.

#### 4. Anhang

Im monoklinen Kristallgitter bei DMN erhält man die Koordinaten der Ortsvektoren, die zu den Punkten des reziproken Gitters  $\vec{t}$ führen, durch Einsetzen der Abmessungen der Elementarzelle für a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und ganzer Zahlen für h, k, l in

		2 <b>π</b> •h		2 <b>π•</b> k		2π•1	
€ =	(		;		;	·	)
		a•sin(β)		b		c•sin(β)	

Mit dem Zahlentripel (h,k,l), den Millerschen Indizes, werden die Netzebenen charakterisiert, an denen die zugehörige Bragg-Reflexion stattfindet.

#### 5. Literatur

- [1] F.S.Crawford: Waves; Berkeley Physics Course 3; McGraw-Hill, New York (1968)
- [2] B.D.Cullity: Elements of X-Ray Scattering Addison & Weseley, Reading (1967)
- [3] J.D.Dunitz: X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules; Cornell Univ. Press, Los Angeles (1979)
- [4] L.H.Schwarz, J.B.Cohen: Diffraction from Materials; Academic Press, New York (1977)
- [5] F.Wörlen; Dissertation, Universität Bayreuth (1989)

#### 6. Danksagung

Herrn Prof.Dr.J.Kalus danke ich für die Möglichkeit, die Experimente an seinem Institut durchführen zu können.