

2 Strukturanalyse mit Beugungsmethoden

A2.1 Volumen der Brillouin-Zone



Seien $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ und \mathbf{a}_3 die primitiven Vektoren des Bravais-Gitters und $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ und \mathbf{b}_3 diejenigen des reziproken Gitters. Zeigen Sie, dass

$$(a) \quad \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

(b) und das Volumen der ersten Brillouin-Zone gleich $\frac{(2\pi)^3}{V_c}$ ist, wobei V_c das Volumen der primitiven Zelle des Kristalls ist.

Lösung

(a) Das Volumen des reziproken Gitters ist gegeben durch das Spatprodukt

$$V_{c,\text{reziprok}} = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3). \quad (\text{A2.1.1})$$

Mit der Definition von \mathbf{b}_1 ergibt sich

$$\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3). \quad (\text{A2.1.2})$$

Unter Benutzung der Lagrangeschen Vektoridentität: $(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{d}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{d}) - (\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{a} \cdot \mathbf{d})$ und der Orthogonalitätsrelation $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ ($\delta_{ij} = 0$ für $i \neq j$ und $\delta_{ij} = 1$ für $i = j$) erhalten wir

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) &= \frac{2\pi}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} [(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_2)(\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{b}_3) - (\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{b}_2)(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_3)] \\ &= \frac{2\pi}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} [(2\pi)(2\pi) - (0)(0)] \\ &= \frac{(2\pi)^3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \end{aligned} \quad (\text{A2.1.3})$$

(b) Aus der Vektorrechnung wissen wir, dass das Spatprodukt ja gerade das Volumen des aufgespannten Spats ist. Also erhalten wir direkt aus (A2.1.3) das Ergebnis für das Volumen der 1. Brillouin-Zone. Wir sehen auch, dass die Formel stimmt, wenn wir das Ergebnis von Aufgabe A2.2 nachprüfen. Wir zeigen noch zusätzlich, dass das Spatprodukt tatsächlich das Volumen ist. Das Volumen eines Parallelepipedes ist gegeben als $V = F \cdot h$

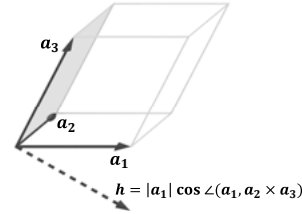


Abb. 2.1: Zur Ableitung des Volumens eines Parallelepipeds.

(vergleiche Abb. 2.1). Wir haben

$$\begin{aligned}
 |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| &= |(|\mathbf{a}_1| \cdot |\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3| \cdot \cos \angle(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3))| \\
 &= |(|\mathbf{a}_1| \cdot |\mathbf{a}_2| \cdot |\mathbf{a}_3| \cdot \sin \angle(\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3) \cdot \cos \angle(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3))| \\
 &= |(|\mathbf{a}_2| \cdot |\mathbf{a}_3| \cdot \sin \angle(\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3) \cdot |\mathbf{a}_1| \cdot \cos \angle(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3))| \\
 &= F \cdot h = V_c,
 \end{aligned} \tag{A2.1.4}$$

wenn wir uns den Parallelepipid auf der Grundfläche F , die durch $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ gebildet wird, liegend denken (siehe Abb. 2.1).



A2.2 Reziprokes Gitter eines hexagonalen Raumgitters

Betrachten Sie ein Raumgitter mit hexagonaler Symmetrie (Achsen und Winkel der gebräuchlichen Einheitszelle mit $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| \neq |\mathbf{a}_3|$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$). Wählen Sie geeignete primitive Gittervektoren mit diesen Eigenschaften, wobei \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 einen Winkel von 60° zueinander einschließen. Benutzen Sie diese, um die primitiven Gittervektoren des reziproken Gitters zu berechnen. Es ist geschickt, $\mathbf{a}_1 \parallel \hat{\mathbf{e}}_1$ und $\mathbf{a}_3 \parallel \hat{\mathbf{e}}_3$ zu wählen, wobei $\hat{\mathbf{e}}_1$ und $\hat{\mathbf{e}}_2$ die Einheitsvektoren in x - und z -Richtung sind. Welche Translationssymmetrie besitzt das reziproke Gitter? Durch welche Symmetrioperationen kann man das reziproke Gitter wieder in das Raumgitter überführen? Welche Volumina haben die primitiven Zellen des Raumgitters und des reziproken Gitters?

Lösung

Wir starten mit der expliziten Form für die Gittervektoren des hexagonalen Bravais-Gitters:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a}_1 &= a \hat{\mathbf{e}}_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\
 \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2} \hat{\mathbf{e}}_1 + \frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{\mathbf{e}}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix} \\
 \mathbf{a}_3 &= c \hat{\mathbf{e}}_3 = c \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix},
 \end{aligned} \tag{A2.2.1}$$

wobei $\hat{\mathbf{e}}_1$, $\hat{\mathbf{e}}_2$ und $\hat{\mathbf{e}}_3$ die Einheitsvektoren in x -, y - und z -Richtung sind.

Die primitiven Gittervektoren des reziproken Gitters erhalten wir durch

$$\mathbf{b}_i = \frac{2\pi}{V_{\text{c, Bravais}}} \varepsilon_{ijk} \mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k, \quad i, j, k = 1, 2, 3, \quad (\text{A2.2.2})$$

wobei

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} +1, & \text{falls } (i, j, k) \text{ eine gerade Permutation von } (1, 2, 3) \text{ ist,} \\ -1, & \text{falls } (i, j, k) \text{ eine ungerade Permutation von } (1, 2, 3) \text{ ist,} \\ 0, & \text{wenn mindestens zwei Indizes gleich sind} \end{cases} \quad (\text{A2.2.3})$$

der völlig antisymmetrische (Levy-Civita-) Tensor ist. Mit

$$V_{\text{c, Bravais}} = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (\text{A2.2.4})$$

ergibt sich im Einzelnen:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{V_{\text{c, Bravais}}} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = \frac{2\pi}{a} \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{a'}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{V_{\text{c, Bravais}}} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 = \frac{2\pi}{a} \frac{2}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = a' \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{2\pi}{V_{\text{c, Bravais}}} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 = \frac{2\pi}{c} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = c' \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (\text{A2.2.5})$$

mit den neuen Gitterkonstanten im reziproken Raum $a' = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$ und $c' = \frac{2\pi}{c}$.

Eine alternative Herleitung der primitiven reziproken Gittervektoren können wir mit Hilfe der folgenden Matrizen \mathbf{A} und \mathbf{B} durchführen. Den primitiven Vektoren \mathbf{a}_i und \mathbf{b}_i mit $i = 1, 2, 3$ können wir Matrizen

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & \frac{a}{2} & 0 \\ 0 & \frac{a}{2}\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad (\text{A2.2.6})$$

und

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} b_{1x} & b_{2x} & b_{3x} \\ b_{1y} & b_{2y} & b_{3y} \\ b_{1z} & b_{2z} & b_{3z} \end{pmatrix} \quad (\text{A2.2.7})$$

zuordnen. Mit Hilfe der Relation

$$\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{B} = 2\pi \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A2.2.8})$$

ergibt sich

$$\mathbf{B} = 2\pi (\mathbf{A}^T)^{-1} = 2\pi \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ \frac{a}{2} & \frac{a}{2}\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}^{-1} = 2\pi \begin{pmatrix} \frac{1}{a} & 0 & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{3}a} & \frac{2}{\sqrt{3}a} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c} \end{pmatrix}. \quad (\text{A2.2.9})$$

Hieraus lassen sich die Gittervektoren \mathbf{b}_i mit $i = 1, 2, 3$ extrahieren.

Die primitiven Gittervektoren des reziproken Gitters \mathbf{b}_i bilden ein hexagonales Gitter. Das heißt, das reziproke Gitter des hexagonalen Raumgitters ist wiederum ein hexagonales Gitter im reziproken Raum. Aus den Gleichungen (A2.2.2) und (A2.2.5) wird deutlich, dass $\mathbf{b}_3 \parallel \mathbf{a}_3$, $\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{b}_2$ und $\mathbf{a}_2 \perp \mathbf{b}_1$. Außerdem ist die Orthogonalitätsrelation

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (\text{A2.2.10})$$

erfüllt. Ferner ist $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2|$ und der Winkel zwischen \mathbf{a}_1 und \mathbf{b}_1 beträgt 30° . Das reziproke Gitter kann somit wie in Abb. 2.2(c) und (d) dargestellt, skizziert werden.

Abbildung 2.2 macht deutlich, dass das reziproke Gitter durch eine Drehung um 30° ($D_{\frac{\pi}{6}}$) kombiniert mit einer entsprechenden Stauchung (S) wieder in das Raumgitter überführt werden kann:

$$\mathbf{a}_i = (S D_{\frac{\pi}{6}} \mathbf{b}_i) = \left[\begin{pmatrix} \frac{a'}{a} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{a'}{a} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c'}{c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \frac{\pi}{6} & -\sin \frac{\pi}{6} & 0 \\ \sin \frac{\pi}{6} & \cos \frac{\pi}{6} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{b}_i \right]. \quad (\text{A2.2.11})$$

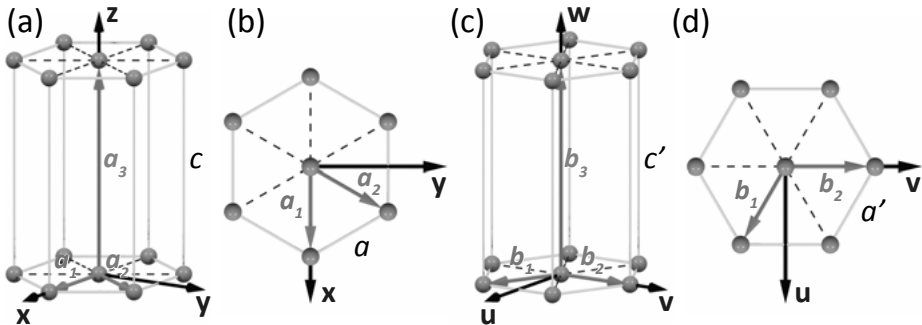


Abb. 2.2: (a), (b) Die primitiven Gittervektoren \mathbf{a}_i mit $i = 1, 2, 3$ des hexagonalen Raumgitters. (c), (d) Die primitiven Gittervektoren \mathbf{b}_i mit $i = 1, 2, 3$ des reziproken Gitters mit den neuen Gitterkonstanten $a' = 4\pi/\sqrt{3}a$ und $c' = 2\pi/c$.

Die Volumina sind durch die jeweiligen Spatprodukte gegeben:

$$V_{\text{c,Bravais}} = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \equiv \det \mathbf{A} \quad (\text{A2.2.12})$$

und

$$V_{\text{c,reziprok}} = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c} = \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{c,Bravais}}} \equiv \det \mathbf{B}. \quad (\text{A2.2.13})$$

A2.3 Ebenen und Vektoren im Raumgitter bzw. reziproken Gitter



Beweisen Sie mathematisch möglichst genau:

- (a) Jeder Ebenenschar im Raumgitter mit Ebenenabstand d , die alle Punkte des dreidimensionalen Bravais-Gitters enthält, entsprechen zu diesen äquidistanten Ebenen senkrechte Gittervektoren \mathbf{G} des reziproken Gitters, wobei der kürzeste dieser reziproken Gittervektoren die Länge $\frac{2\pi}{d}$ besitzt.
- (b) *Umkehrung:* Zu jedem reziproken Gittervektor \mathbf{G} gehört eine senkrecht auf \mathbf{G} stehende Ebenenschar des Raumgitters, deren einzelne Ebenen jeweils den Abstand d haben und alle Punkte des Bravais-Gitters enthalten, wobei $\frac{2\pi}{d}$ die Länge des kürzesten reziproken Gittervektors parallel zu \mathbf{G} ist.

Lösung

Zunächst erinnern wir uns an die Definition des reziproken Gitters. Es besteht gerade aus allen Wellenvektoren \mathbf{G} , die ebene Wellen mit gerade der Periodizität des vorgegebenen Bravais-Gitters aus Vektoren \mathbf{R} ergeben. Also gilt für beliebiges \mathbf{r} und \mathbf{R} aus der Menge der Bravais-Gitterpunkte:

$$e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} = e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \Rightarrow e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1. \quad (\text{A2.3.1})$$

Weiterhin ist klar, dass eine ebene Welle auf Ebenen, die senkrecht zum Wellenvektor stehen, überall denselben Wert annimmt. Mehr noch, dies gilt auch auf allen dazu parallelen Ebenen mit Ebenenabstand $n\lambda$, wobei $n \in \mathbb{Z} \setminus \{0\}$ und λ die Wellenlänge ist.

- (a) Zu der gegebenen Ebenenschar bilden wir den Ebeneneinheitsvektor $\hat{\mathbf{n}}$. Gemäß den vorangegangenen Überlegungen ist $\mathbf{G} = \frac{2\pi}{d}\hat{\mathbf{n}}$ ein Vektor mit Periodizität des Raumgitters, denn die Wellenlänge ist ja gerade $\lambda = 2\pi/G = d$. Ein Gitterpunkt des Bravais-Gitters ist gerade der Ursprung ($\mathbf{R} = 0$), der in einer der Ebenen liegen muss. Also wird $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1$ überall in der Ebenenschar, d. h. \mathbf{G} ist tatsächlich ein Vektor des reziproken Gitters. \mathbf{G} ist aber auch der kürzeste reziproke Gittervektor. Würde es nämlich einen kürzeren Vektor geben, so würde die Wellenlänge ja größer als $\lambda = 2\pi/G > d$. Diese ebene Welle hätte dann nicht denselben Wert auf allen Ebenen, sie kann also insbesondere auch nicht 1 auf allen Bravais-Gitterpunkten sein und folglich kann der dazugehörige Wellenvektor auch kein Vektor des reziproken Gitters sein.
- (b) *Umkehrung:* Es sei nun \mathbf{G} der kürzeste reziproke Gittervektor. Wir betrachten – ohne Beschränkung der Allgemeinheit – die Ebenenschar, in der $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} = 1$ gilt. In einer dieser Ebenen liegt wieder der Ursprung ($\mathbf{R} = 0$). Die Ebenen stehen senkrecht auf \mathbf{G} und haben den Abstand $\lambda = 2\pi/G \equiv d$. Da alle Bravais-Gittervektoren die Bedingung $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1$ für beliebige Punkte des reziproken Gitters erfüllen, enthalten diese Ebenen alle Punkte des Bravais-Gitters. Der Gitterabstand dieser Ebenen ist genau d . Es gibt aber auch keine Ebene, die keine Gitterpunkte enthält. Würde z. B. nur jede n -te Ebene Bravais-Gitterpunkte enthalten, dann gäbe es nach den obigen Überlegungen ja einen reziproken Gittervektor der Länge $2\pi/nd = G/n$. Dies wäre aber ein Widerspruch zu unserer Ausgangsannahme, dass \mathbf{G} der kürzeste reziproke Gittervektor parallel zu \mathbf{G} ist.



A2.4 Strukturanalyse von Kupfer

Kupfer hat ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit einem Atom pro Gitterpunkt.

- Geben Sie die Anzahl der Atome in der kubischen Einheitszelle, sowie die Anzahl der nächsten Nachbarn jedes Atoms an (jeweils kurze Begründung).
- Bestimmen Sie den Abstand der nächsten Nachbarn in Einheiten der Kantenlänge a der kubischen Einheitszelle.
- Der Bragg-Peak 2. Ordnung an der (001)-Ebene unter Verwendung von Cu- K_α -Strahlung ($\lambda = 1.5413 \text{ \AA}$) erscheint bei einem Einfallswinkel von $\theta = 25.24^\circ$. Bestimmen Sie hieraus die Gitterkonstante a von Cu.
- Warum tritt der (001)-Reflex 1. Ordnung nicht auf?
- Bestimmen Sie die Dichte von Kupfer ρ_{Cu} mit der Atommasse von Kupfer $m_{\text{Cu}} = 63.55 u$ ($u = 1.660\,538\,782(83) \times 10^{-27} \text{ kg}$).

Lösung

- In Abb. 2.3 ist das fcc-Gitter gezeigt. Die konventionelle Zelle ist ein Würfel mit Kantenlänge a . Wir haben 6 Cu-Atome in den Mittelpunkten der Seitenflächen des Würfels, die mit einer Nachbarzelle geteilt werden und deshalb nur halb zählen, und 8 Cu-Atome auf den Ecken des Würfels, die mit 8 Nachbarzellen geteilt werden und deshalb nur zu einem Achtel zählen. Die Anzahl der Atome in der konventionellen Zelle ist folglich $N_{\text{konv}} = 6 \cdot \frac{1}{2} + 8 \cdot \frac{1}{8} = 4$. Die primitive Zelle enthält $N_{\text{prim}} = 8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ Atom. Jedes Cu-Atom auf einer Würfecke hat gemäß Abb. 2.3 drei nächste Nachbarn auf den Mittelpunkten der angrenzenden Seitenflächen. Für jedes dieser Atome auf der Würfелеcke gibt es nun aber 8 angrenzende Würfel mit je drei nächsten Nachbaratomen. Da die Atome auf den Seitenflächen jeweils mit einem Nachbarwürfel geteilt werden, zählen sie nur halb. Wir erhalten also die Zahl der nächsten Nachbarn zu $NN = \frac{1}{2} \cdot 8 \cdot 3 = 12$. Wir können auch ein Cu-Atom im Zentrum einer Seitenfläche (z. B. der oberen) betrachten. Dieses Atom hat 4 nächste Nachbarn an den Ecken dieser Seitenfläche und 8 NN jeweils im Zentrum der acht angrenzenden Seitenflächen in dem gezeigten und dem darüberliegenden Würfel, also insgesamt 12 nächste Nachbarn.
- Der Abstand der nächsten Nachbaratome beträgt die Hälfte einer Seitendiagonalen des Würfels mit Kantenlänge a , also $a\sqrt{2}/2$.

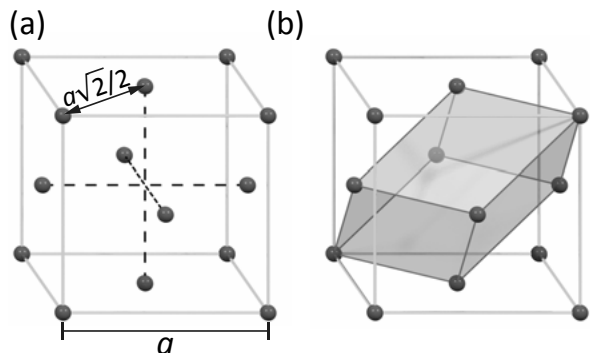


Abb. 2.3: Die fcc-Struktur: (a) konventionelle Zelle, (b) primitive Zelle (grau eingefärbt).

- (c) Aus der Bragg-Bedingung $2d \sin \theta = n\lambda$ und $d = a$ (Abstand der (001)-Ebenen) folgt mit $\lambda = 1.5413 \text{ \AA}$ die Gitterkonstante $a = \lambda / \sin(25.24^\circ) = 3.6146 \text{ \AA}$.
- (d) Beim kubisch flächenzentrierten Gitter treten nur Reflexe auf, bei denen entweder alle Indizes gerade oder ungerade sind (siehe Abb. 2.4 und Aufgabe A2.8). Dass der (001)-Reflex 1. Ordnung verschwindet, wird anschaulich sofort aus Abb. 2.3 klar. Wir sehen, dass in der fcc-Struktur eine weitere Ebene von Cu-Atome bei halbem Gitterabstand existiert. Die Bragg-Bedingung für diese (002)-Ebene mit Abstand $\tilde{d} = a/2$ und $n = 1$ liefert $2\tilde{d} \sin \theta = \lambda$, d.h. die reflektierten Wellen von dieser (002)-Ebene interferieren konstruktiv und der Beugungsreflex der (002)-Ebene ist nicht ausgelöscht. Für die (001)-Ebene mit $d = a = 2\tilde{d}$ gilt allerdings $2d \sin \theta = \lambda/2$. Die reflektierten Wellen von dieser (001)-Ebene interferieren damit destruktiv, was zur Auslöschung des Beugungsreflexes 1. Ordnung führt.
- (e) Die Masse eines Cu-Atoms ist $m_{\text{Cu}} = 63.55 \text{ u} = 1.055 \dots \times 10^{-25} \text{ kg}$. Bei 4 Atomen pro Einheitszelle ist die Dichte $\rho_{\text{Cu}} = 4m_{\text{Cu}}/a^3 = 8.931 \text{ g/cm}^3$.

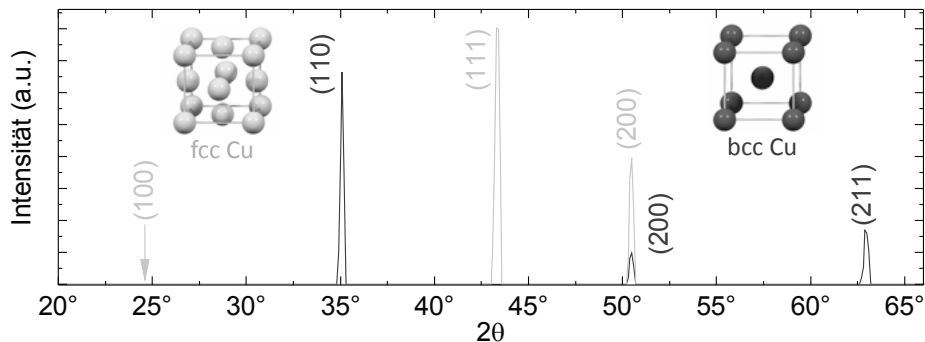


Abb. 2.4: Berechnetes Pulver-Diffraktogramm von fcc-Cu (grau) und einer hypothetischen bcc-Cu Modifikation (schwarz) unter Verwendung von Röntgenstrahlung mit $\lambda = 1.5413 \text{ \AA}$. Die 2θ -Position des (001)-Reflexes 1. Ordnung ist markiert. Außerdem ist zu erkennen, dass der (110)-Reflex für die fcc-Struktur ausgelöscht ist, während bei der Streuung an dieser Ebene einer bcc-Struktur eine endliche Intensität auftritt. Das Gegenteil ist bei der Streuung an der (111) Ebene zu beobachten.

A2.5 Laue- und Debye-Scherrer-Verfahren

Betrachten Sie die beiden Laue-Aufnahmen in Abbildung 2.5.

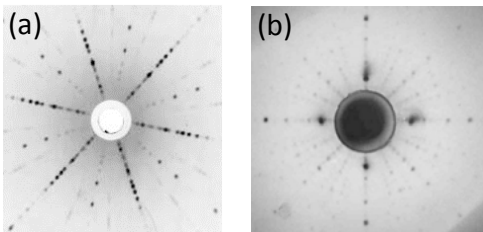
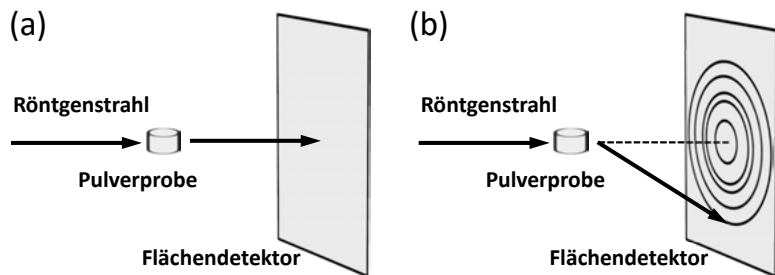


Abb. 2.5: Laue-Aufnahmen von zwei Kristallen mit unterschiedlicher Kristallstruktur.

- Um welche Kristallstrukturen handelt es sich? Sind eindeutige Aussagen über die Kristallstruktur möglich? Welche Größe muss man neben der Lage der Beugungsreflexe auswerten, um den Typ des Bravais-Gitters oder die Atompositionen zu bestimmen?
- Wie muss das Röntgen-Spektrum für eine Laue- bzw. eine Debye-Scherrer-Aufnahme beschaffen sein?
- Skizzieren Sie das Debye-Scherrer-Beugungsbild, das man mit einem ebenen Flächen-detektor aufnimmt, der senkrecht zum Röntgen-Strahl steht wie in Abbildung 2.6 gezeigt ist.
- Berechnen Sie die relativen Durchmesser von mindestens vier Debye-Scherrer-Ringen für ein Pulver aus einfach kubischen Kristallen und erläutern Sie, von welchen Netzebenen die Ringe kommen.

Abb. 2.6: (a) Schematische Darstellung der experimentellen Anordnung in einem Debye-Scherrer-Experiment mit (b) zu erwartendem Beugungsbild.



Lösung

- Die Laue-Aufnahme (a) zeigt eine 6-zählige Drehsymmetrie. Das zugrundeliegende Gitter kann somit eine hexagonale Symmetrie besitzen. Allerdings zeigt ein fcc-Gitter in $[111]$ -Richtung ebenfalls eine 6-zählige Drehsymmetrie. Die Laue-Aufnahme in Abb. 2.5(b) zeigt eine 4-zählige Drehsymmetrie. Diese kann bei einem einfachen, raum- und flächenzentrierten kubischen, sowie bei einem tetragonalen Systemen beobachtet werden. Auch orthorhombische Systeme sind i.a. nur durch quantitative Analyse zu identifizieren. Um den Typ des Bravais-Gitters oder die Positionen der Basisatome zu bestimmen, müssen wir nicht nur die Positionen der Beugungsreflexe, sondern auch ihre Intensitäten auswerten.
- Mit dem Laue-Verfahren werden Einkristalle mit vorgegebener Lage der Netzebenen untersucht. Um mit einem nahezu parallelen Röntgen-Strahl die Bragg-Bedingung zu erfüllen, brauchen wir deshalb ein kontinuierliches Röntgenspektrum. Mit dem Debye-Scherrer-Verfahren werden dagegen Pulverproben mit einer beliebigen Orientierung der Netzebenen untersucht. Die Bragg-Bedingung wird dann für monochromatische Röntgen-Strahlung von einer Folge von Netzebenen erfüllt, die für eine Auswahl von Mikrokristallen äquivalente, um die Strahlrichtung rotationssymmetrische Orientierungen haben.
- Ein typisches Debye-Scherrer-Beugungsbild ist in Abb. 2.6(b) gezeigt.
- Die Bragg-Bedingung lautet

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}, \quad (\text{A2.5.1})$$

wobei θ der Glanzwinkel ist und der Primärstrahl um 2θ abgelenkt wird. Den Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand d und der Gitterkonstante a erhalten wir durch

$$|\mathbf{G}_{\min}| = \frac{2\pi}{d} . \quad (\text{A2.5.2})$$

Benutzen wir

$$|\mathbf{G}_{\min}|^2 = (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) \quad (\text{A2.5.3})$$

$$= h^2|\mathbf{b}_1|^2 + k^2|\mathbf{b}_2|^2 + l^2|\mathbf{b}_3|^2 + 2hk|\mathbf{b}_1||\mathbf{b}_2| \cos A \\ + 2kl|\mathbf{b}_2||\mathbf{b}_3| \cos B + 2hl|\mathbf{b}_1||\mathbf{b}_3| \cos \Gamma \quad (\text{A2.5.4})$$

und

$$|\mathbf{b}_1| = \frac{2\pi}{V_s} |\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3| = \frac{2\pi}{V_s} |\mathbf{a}_2||\mathbf{a}_3| \sin \alpha \quad (\text{A2.5.5})$$

$$|\mathbf{b}_2| = \frac{2\pi}{V_s} |\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1| = \frac{2\pi}{V_s} |\mathbf{a}_3||\mathbf{a}_1| \sin \beta \quad (\text{A2.5.6})$$

$$|\mathbf{b}_3| = \frac{2\pi}{V_s} |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| = \frac{2\pi}{V_s} |\mathbf{a}_1||\mathbf{a}_2| \sin \gamma \quad (\text{A2.5.7})$$

für ein kubisches Kristallsystem ($|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = |\mathbf{a}_3| = a$ und $\sin \alpha = \sin \beta = \sin \gamma = 1$ bzw. $\cos A = \cos B = \cos \Gamma = 0$) erhalten wir

$$|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = |\mathbf{b}_3| = \frac{2\pi}{a^3} a^2 = \frac{2\pi}{a} \quad (\text{A2.5.8})$$

und somit

$$|\mathbf{G}_{\min}|_{\text{cubic}} = \frac{2\pi}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{2\pi}{d_{\text{cubic}}} \quad (\text{A2.5.9})$$

bzw.

$$d_{\text{cubic}} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} . \quad (\text{A2.5.10})$$

Für die (100) Ebenenschar ergibt sich damit $d_{\text{cubic}} = a$, also den größten Netzebenenabstand und damit kleinsten Ablenkungswinkel. Da sich für ein kubisch primitives Gitter durch den Strukturfaktor nur eine Abschwächung der Intensität einzelner Beugungsreflexe ergibt, aber keine Auslöschung, müssen wir hier den Strukturfaktor nicht betrachten. Für die (110) (und äquivalente Ebenen), (111) und (112) Ebenenscharen erhalten wir $a/\sqrt{2}$, $a/\sqrt{3}$ und $a/\sqrt{6}$. In der gegebenen Anordnung sind die Kreisdurchmesser proportional zu $\tan(2\theta)$ und das Verhältnis der Durchmesser der zwei innersten Ringe ist

$$\frac{D_{(100)}}{D_{(110)}} = \frac{\tan\left(2 \arcsin\left(\frac{\lambda}{2a}\right)\right)}{\tan\left(2 \arcsin\left(\frac{\lambda\sqrt{2}}{2a}\right)\right)} . \quad (\text{A2.5.11})$$

Gleichung (A2.5.11) ist nur mit konkreten Zahlen lösbar (und wir können keine Verhältnisse ableiten), da hierbei der kleinste Winkel bereits 8° beträgt. Ein Ausweg ist, Röntgenstrahlung mit einer kleineren Wellenlänge zu verwenden. Die Winkel werden dann kleiner und wir können für die Tangens- und die Sinus-Funktion lineare Näherungen verwenden. Wir können z.B. Molybdän oder Wolfram K_α -Strahlung verwenden, die nach dem Moseleyschen Gesetz ($E = 10.2(N - 1)^2 \text{ eV}$ und $\lambda[\text{\AA}] = 12\,420/E[\text{eV}]$) eine Wellenlänge von 0.73 \AA bzw. 0.23 \AA hat. Im Fall von Mo ist der maximale Winkel 21° für W nur 6.5° , sodass die lineare Näherung gerechtfertigt ist. Die Durchmesser werden dann im gleichen Verhältnis größer wie die Netzebenenabstände abnehmen. Es gilt $D_{100} : D_{110} : D_{111} : D_{112} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{6}$.



A2.6 Pulverdiffraktometrie

Sie untersuchen eine Pulverprobe eines kubischen Materials unter Verwendung von Cu- K_α -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$. Sie erhalten Röntgen-Reflexe bei den Winkeln $2\theta_1 = 26.59^\circ$, $2\theta_2 = 37.96^\circ$ und $2\theta_3 = 46.95^\circ$.

- Handelt es sich bei dem untersuchten Material um eine amorphe oder kristalline Substanz?
- Berechnen Sie den Abstand der Netzebenen, von denen die Beugungsreflexe stammen, unter der Annahme, dass es sich um Beugungsreflexe 1. Ordnung handelt.
- Welchen Flächen im Elementarwürfel des kubischen Materials entsprechen diese Netzebenen?

Lösung

- Da mehrere Beugungsreflexe auftreten, muss es sich um eine kristalline Probe handeln.
- Aus der Bragg-Bedingung $2d \sin \theta = n\lambda$ folgt mit $n = 1$ (Reflexe 1. Ordnung):

$$\theta_1 = 13.30^\circ \rightarrow \sin \theta_1 = 0.2301$$

$$\theta_2 = 18.98^\circ \rightarrow \sin \theta_2 = 0.3252$$

$$\theta_3 = 23.48^\circ \rightarrow \sin \theta_3 = 0.3984$$

Dies führt auf die Netzebenenabstände $d_\mu = \lambda/2 \sin \theta_\mu$ ($\mu = 1, 2, 3$)

$$d_1 = 3.350 \text{ \AA}$$

$$d_2 = 2.369 \text{ \AA}$$

$$d_3 = 1.934 \text{ \AA}$$

- Die Gitterabstände verhalten sich wie $d_1 : d_2 : d_3 = 1 : 1/\sqrt{2} : 1/\sqrt{3}$. Dies ist ein starker Hinweis darauf, dass es sich bei den entsprechenden Gitterebenen um die (100), (010) oder (001) Flächen (entspricht den Seitenflächen eines Würfels), die (110), (011) oder (101) Flächen (entspricht den Flächen parallel zu den Diagonalen durch die Seitenflächen eines Würfels) und die (111) Flächen einer kubischen Struktur handelt (siehe Abb. 2.7).

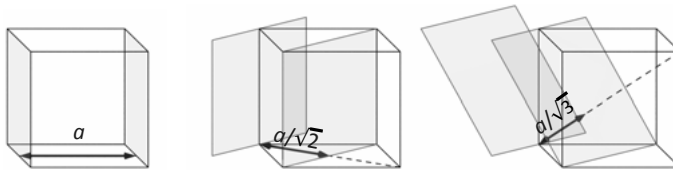


Abb. 2.7: Die (100), (110) und (111) Flächen in einem kubischen Kristall.

Das gemessene Beugungsspektrum gehört zu α -Polonium mit einer Gitterkonstanten von $3,35 \text{ \AA}$ (vergleiche Ashcroft & Mermin, Solid State Physics). α -Po ist das einzige Element, das in einfach kubischer Struktur kristallisiert (Name zu Ehren der aus Polen stammenden Entdeckerin Marie Curie). Pro Jahr werden etwa $100 \text{ g } ^{210}\text{Po}$ in Kernreaktoren für medizinische Zwecke und als Energie- und Neutronenquelle hergestellt. Im Jahr 2006 wurde der ehemalige Agent Alexander Litwinenko mit ^{210}Po (strahlungsloser α -Zerfall) ermordet. Im Jahr 2013 haben schweizer Wissenschaftler Gewebe am Brustkorb und Bodenproben rund um das Grab des im November 2004 verstorbenen Palästinenserführer Jassir Arafat untersucht. Sie fanden stark erhöhte Polonium-Werte, weshalb jetzt darüber spekuliert wird, ob auch er mit Polonium vergiftet wurde.

A2.7 Begrenzungsfilter für Neutronen



Ein kollimierter Strahl von Reaktorneutronen mit breiter Energieverteilung fällt in einen Tubus, der mit einem Pulver aus kubischen, einatomigen Kristalliten gefüllt ist. Was passiert mit dem Neutronenstrahl und welche Energien werden die Neutronen haben, die aus dem Tubus austreten? Wie kann man das für Beugungsexperimente ausnutzen?

Lösung

Nach Bragg gilt die Streubedingung $2d \sin \theta = n\lambda$, wobei $\lambda = 2\pi/|\mathbf{k}|$ die Wellenlänge, θ der Winkel, den der Wellenvektor \mathbf{k} mit einer Netzebenenschar des Kristalls einschließt, n eine ganze Zahl und d der Abstand der Netzebenen in der betreffenden Netzebenenschar ist. Da in einem Pulver Kristallite mit einer statistischen Verteilung der Netzebenenrichtungen vorhanden sind, ist auch der Einfallswinkel θ zufällig verteilt ($0 \leq \theta \leq \pi/2$). Aus diesem Grund werden Neutronen mit Wellenlängen $\lambda \leq 2d$ auch in zufällige Richtungen gestreut. Dagegen werden Neutronen mit größeren Wellenlängen durch das Pulver hindurchgehen. Größere Wellenlängen bedeuten aber nach

$$E = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2M_n} = \frac{h^2}{2M_n \lambda^2} \quad (\text{A2.7.1})$$

niedrigere Energien (λ : de Broglie-Wellenlänge, $M_n = 1.675 \times 10^{-27} \text{ kg}$, $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ Js}$). Die Bedingung $\lambda > 2d$ lässt sich umschreiben in

$$\lambda > \frac{h}{\sqrt{2M_n E}} = \frac{0.286 \dots}{\sqrt{E [\text{eV}]} } \text{ \AA}. \quad (\text{A2.7.2})$$

Aus $\lambda = h/\sqrt{2M_n E} > 2d$ folgt dann

$$E < \frac{h^2}{2M_n(2d)^2} . \quad (\text{A2.7.3})$$

Wir haben also einen Tiefpass für Neutronenenergien vorliegen, den wir dafür einsetzen können, die Energie der Neutronen hinter dem Tubus einzuschränken. Die maximale Wellenlänge und damit minimale Energie der Neutronen, die noch aus dem Strahl herausgestreut werden, wird durch den maximalen Netzebenenabstand d bestimmt. Für ein kubisches Material ist dieser gerade durch die Gitterkonstante a gegeben.

Welche Vorteile bringt ein Tiefpassfilter für Neutronen? Durch das Aussortieren von Neutronen mit höheren Energien vermeidet er Streuprozesse höherer Ordnung, bei denen Neutronen mit der doppelten oder dreifachen Energie ungewollt in den Detektor streuen und dadurch das gemessene Signal künstlich erhöhen.

In der Praxis benutzt man Be-Filter. Beryllium hat eine hcp-Struktur mit den Gitterkonstanten $a = b = 2.2858 \text{ \AA}$ und $c = 3.5843 \text{ \AA}$, für die sich aber ein zur oben diskutierten kubischen Struktur äquivalenter Begrenzungseffekt ergibt. Für Be werden Neutronen mit $\lambda > 3.96 \text{ \AA}$ durchgelassen. Für diesen Fall ergeben sich aus der obigen Formel Neutronenenergien

$$E < 8.257 \dots \times 10^{-22} \text{ J} = 5.216 \dots \text{ meV} . \quad (\text{A2.7.4})$$

Zusätzlich kann das Be dann noch auf 77 K gekühlt werden (Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs). Dadurch werden inelastische Streuprozesse an thermischen Phononen entsprechend dem Debye-Waller-Faktor reduziert.



A2.8 Strukturfaktor von Diamant

Als konventionelle Zelle für die Diamantstruktur benutzt man üblicherweise einen Würfel (siehe Abb. 2.8). Die konventionelle Zelle enthält dann insgesamt 8 Atome. Die Kristallstruktur ist fcc mit einer zweiatomigen Basis.

- Bestimmen Sie den Strukturfaktor S_{hkl} der so gewählten Basis.
- Berechnen Sie die Millerschen Indizes, für die eine Auslöschung von Reflexen auftritt.
- Zeigen Sie ferner, dass die erlaubten Beugungsreflexe entweder die Bedingung (i) $h + k + \ell = 4n$ mit $n \in \mathbb{Z}$ erfüllen, wobei alle Indizes *gerade* sind, oder aber die Bedingung (ii) erfüllen, dass alle Indizes *ungerade* sind.
- Was ändert sich, wenn wir von einer Diamant zu einer Zinkblende-Struktur übergehen?

Lösung

- Der Strukturfaktor kann mit den Positionen \mathbf{r}_j der Basisatome

$$\mathbf{r}_j = \alpha_j \mathbf{a}_1 + \beta_j \mathbf{a}_2 + \gamma_j \mathbf{a}_3 \quad (\text{A2.8.1})$$

mittels $S_{\mathbf{G}}^{\text{ges}} = \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j}$ berechnet werden.

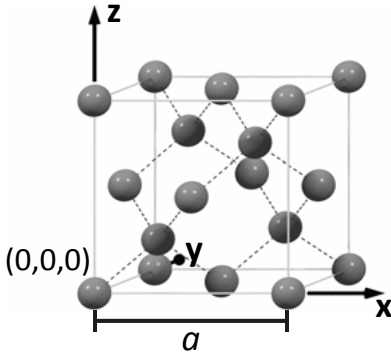


Abb. 2.8: Die konventionelle Zelle der Diamantstruktur.

Die Diamantstruktur setzt sich aus einem fcc-Gitter mit zweiatomiger Basis mit gleichen Atomen zusammen. Mit Hilfe von Aufgabe A1.3 können wir Gleichung (A2.8.1) wie folgt umschreiben [vergleiche (A1.3.2)], um die Positionen der Atome in der konventionellen Zelle zu erhalten:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(u_\mu, v_\mu, w_\mu, x_j, y_j, z_j) &= a \left\{ \underbrace{u_\mu \hat{\mathbf{e}}_1 + v_\mu \hat{\mathbf{e}}_2 + w_\mu \hat{\mathbf{e}}_3}_{=\mathbf{p}_\mu/a} + \underbrace{x_j \hat{\mathbf{e}}_1 + y_j \hat{\mathbf{e}}_2 + z_j \hat{\mathbf{e}}_3}_{=\mathbf{q}_j/a} \right\} \\ &= \mathbf{p}_\mu + \mathbf{q}_j. \end{aligned} \quad (\text{A2.8.2})$$

Hierbei geben \mathbf{p}_μ ($\mu = 1, 2, 3, 4$) die Positionen der vier Basiseinheiten in der konventionellen Zelle und \mathbf{q}_j ($j = 1, 2$) die Koordinaten innerhalb der Basis an. Für das fcc-Gitter gilt (siehe Abb. 1.6)

$$(u_\mu, v_\mu, w_\mu) = \begin{cases} (0, 0, 0) & \mu = 1 \\ (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) & \mu = 2 \\ (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) & \mu = 3 \\ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) & \mu = 4 \end{cases} \quad (\text{A2.8.3})$$

und für die Koordinaten der Basisatome in der gewählten Zelle können wir schreiben

$$(x_j, y_j, z_j) = \begin{cases} (0, 0, 0) & j = 1 \text{ erstes Basisatom} \\ (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) & j = 2 \text{ zweites Basisatom} \end{cases} \quad (\text{A2.8.4})$$

Damit lässt sich die gesamte Strukturamplitude des Diamantgitters in der folgenden Form schreiben:

$$\begin{aligned} S_G^{\text{ges}} &= f \sum_{\mu, j} e^{-i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{p}_\mu + \mathbf{q}_j)} \\ &= \underbrace{\sum_{\mu} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{p}_\mu}}_{S_G^{\text{fcc}}} \underbrace{\sum_j f_j e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{q}_j}}_{S_G^{\text{Basis}}} \\ &= S_G^{\text{fcc}} \cdot S_G^{\text{Basis}}, \end{aligned} \quad (\text{A2.8.5})$$

wobei f_j der Atomformfaktor des j -ten Atoms der Basis ist. Da wir bei der Diamantstruktur auf allen Gitterplätzen Kohlenstoffatome haben, ist $f_j = f$. Hierbei ist der Strukturfaktor des fcc-Gitters gegeben durch

$$S_{hkl}^{\text{fcc}} = 1 + e^{-i\pi(k+\ell)} + e^{-i\pi(h+\ell)} + e^{-i\pi(h+k)}$$

$$= \begin{cases} 4 & \text{falls alle } h, k, \ell \text{ gerade oder ungerade} \\ 0 & \text{falls ein Index gerade und die} \\ & \text{anderen beiden ungerade oder umgekehrt} \end{cases} \quad (\text{A2.8.6})$$

und der Strukturfaktor der Basis durch

$$S_{hkl}^{\text{Basis}} = f \left[1 + e^{-\frac{i\pi}{2}(h+k+l)} \right] \quad (\text{A2.8.7})$$

$$= \begin{cases} 2f & \text{falls } h+k+\ell = 4n \text{ mit } n \in \mathbb{Z} \\ 0 & \text{falls } h+k+\ell = 4n+2 \text{ mit } n \in \mathbb{Z} \\ f(1 \pm i) & \text{falls } h+k+\ell = 2n+1 \text{ mit } n \in \mathbb{Z} \end{cases} .$$

Der Strukturfaktor beschreibt den Effekt von Interferenzen, welche sich im Innern der nicht-primitiven Einheitszelle abspielen. Ist $S_G = 0$, so interferieren sich die von den einzelnen Basisatomen der konventionellen Zelle auslaufenden Wellen gerade weg: die Summe der Phasenfaktoren in (A2.8.5) ergibt genau Null. Die für den nach dem Raumgitter erlaubten Reflex (hkl) mit zugehörigem reziproken Gittervektor \mathbf{G} beobachtete Intensität ($I \propto |S_{hkl}|^2$) ist damit ebenfalls Null. Wir sprechen von einer Auslöschung des Reflexes.

Zusatzbemerkung: Den obigen Sachverhalt können wir auch noch anders ableiten: Die Gitter-Funktion hat im Ortsraum und im reziproken Raum die Form

$$g^{\text{fcc}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{p}_{\mu}) \quad (\text{A2.8.8})$$

$$\mathcal{FT}\{g^{\text{fcc}}(\mathbf{r})\} = \int d^3r e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{p}_{\mu})$$

$$= \sum_{\mu} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{p}_{\mu}} \equiv S_G^{\text{Gitter}} \quad (\text{A2.8.9})$$

$$\mathbf{p}_{\mu} = u_{\mu} \hat{\mathbf{e}}_1 + v_{\mu} \hat{\mathbf{e}}_2 + w_{\mu} \hat{\mathbf{e}}_3 . \quad (\text{A2.8.10})$$

Hierbei bezeichnet \mathbf{p}_{μ} die Position des μ -ten Gitterpunktes. Mit Hilfe von Gleichung (A2.8.3) ergibt sich somit für ein fcc-Gitter

$$S_G^{\text{Gitter}} = S_{hkl}^{\text{fcc}} = 1 + e^{-i\pi(k+\ell)} + e^{-i\pi(h+\ell)} + e^{-i\pi(h+k)}$$

$$= \begin{cases} 4 & \text{falls alle } h, k, \ell \text{ gerade oder ungerade} \\ 0 & \text{falls ein Index gerade und die} \\ & \text{anderen beiden ungerade oder umgekehrt.} \end{cases} \quad (\text{A2.8.11})$$

Wir sehen, dass beim fcc-Gitter keine Reflexe auftreten können, für die die Indizes teilweise gerade und ungerade sind.

Wir setzen nun auf jeden Gitterpunkt \mathbf{p}_μ eine Basis, die aus j -Atomen besteht. Bezeichnen wir die Position des j -ten Atoms in der Basis mit $\mathbf{q}_j = x_j \hat{\mathbf{e}}_1 + y_j \hat{\mathbf{e}}_2 + z_j \hat{\mathbf{e}}_3$, so können wir die Basis-Funktion im Ortsraum und im reziproken Raum schreiben als

$$h^{\text{Basis}}(\mathbf{r}) = \sum_j \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{q}_j) \quad (\text{A2.8.12})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{FT}\{h^{\text{Basis}}(\mathbf{r})\} &= \int d^3r e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{q}_j) \\ &= \sum_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{q}_j} \equiv S_{\mathbf{G}}^h. \end{aligned} \quad (\text{A2.8.13})$$

Auf den Basispositionen \mathbf{q}_j sitzen unterschiedliche Atome mit einer Ladungsverteilung $\rho(\mathbf{u}_j)$, wobei \mathbf{u}_j der Abstand von der Position \mathbf{q}_j des j -ten Basisatoms ist. Im reziproken Raum haben wir dann

$$\mathcal{FT}\{\rho(\mathbf{u}_j)\} = \int d^3u_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}_j} \rho(\mathbf{u}_j) \equiv f_j. \quad (\text{A2.8.14})$$

Hierbei ist f_j der Atomformfaktor des j -ten Basisatoms. Der gesamte Strukturfaktor der Basis ergibt sich mit Hilfe des Faltungssatzes zu

$$S_{\mathbf{G}}^{\text{Basis}} = \mathcal{FT}\{h^{\text{Basis}} \otimes \rho\} = \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{q}_j}. \quad (\text{A2.8.15})$$

Wir berücksichtigen jetzt, dass wir bei der Diamantstruktur eine zweiatomige Basis pro Gitterplatz mit den Atompositionen $(0, 0, 0)$ und $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ haben, bzw. dass zwei gegeneinander verschobene fcc-Gitter vorliegen. Der Strukturfaktor der zweiatomigen Basis ist dann gegeben durch

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{G}}^{\text{Basis}} &= S_{hkl}^{\text{Basis}} = f \sum_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{q}_j} \\ &= f \left[1 + e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+\ell)} \right] \\ &= \begin{cases} 2f & \text{falls } h+k+\ell = 4n \text{ mit } n \in \mathbb{Z} \\ 0 & \text{falls } h+k+\ell = 4n+2 \text{ mit } n \in \mathbb{Z} \\ f(1 \pm i) & \text{falls } h+k+\ell = 2n+1 \text{ mit } n \in \mathbb{Z} \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{A2.8.16})$$

Die gesamte Strukturamplitude ergibt sich dann nach dem Faltungssatz zu

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{G}}^{\text{ges}} &= \mathcal{FT}\{g^{\text{fcc}} \otimes h^{\text{Basis}} \otimes \rho\} \\ &= S_{\mathbf{G}}^{\text{fcc}} \cdot S_{\mathbf{G}}^h \cdot f = S_{\mathbf{G}}^{\text{fcc}} \cdot S_{\mathbf{G}}^{\text{Basis}}. \end{aligned} \quad (\text{A2.8.17})$$

- (b) Wir sehen, dass Nullstellen, also eine Auslöschung von Reflexen wegen des fcc-Gitters immer schon dann vorliegen, wenn nicht alle Millerschen Indizes gerade oder ungerade sind [siehe Gleichung (A2.8.6)]. Durch den Strukturfaktor der Basis [siehe Gleichung (A2.8.7)] verschwinden aber von diesen für das fcc-Gitter erlaubten Reflexe nochmals alle Reflexe mit den geraden Indizes, für die $h+k+\ell = 4n+2$ mit $n \in \mathbb{Z}$ gilt.

- (c) Für $h + k + \ell = 4n$ ist $S_{hkl} = 8f$. Ist $h + k + \ell$ dagegen eine ungerade Zahl und sind alle drei Millerschen Indizes ungerade, so ist $S_{hkl} = 4f(1 \pm i)$. Wir erhalten also

$$S_{hkl} = S_{hkl}^{\text{fcc}} \cdot S_{hkl}^{\text{Basis}} \quad (\text{A2.8.18})$$

$$= \begin{cases} 8f & \text{falls } h, k, \ell \text{ gerade und } h + k + \ell = 4n \\ 0 & \text{falls } h, k, \ell \text{ gerade und } h + k + \ell = 4n + 2 \\ 4f(1 \pm i) & \text{falls } h, k, \ell \text{ ungerade} \end{cases}$$

mit $n \in \mathbb{Z}$.

Betrachten wir beispielsweise den (222) Reflex, so erhalten wir für den Strukturfaktor der Basis: $S_{hkl}^{\text{Basis}} = 1 + e^{-i\frac{\pi}{2} \cdot 6} = 1 + e^{-i3\pi} = 0$. Also ist ein solcher Reflex ausgelöscht. Das reziproke Gitter des fcc-Gitters ist ein bcc-Gitter. Die reziproken Gitterpunkte im Zentrum des Würfels gehören dabei jeweils zu den Reflexen mit $S_{hkl} = 4f(1 \pm i)$. Jeder zweite reziproke Gitterpunkt auf den Ecken des Würfels hat dagegen $S_{hkl} = 0$. Lassen wir diese Gitterpunkte weg, so haben wir unter Vernachlässigung der reziproken Gitterpunkte im Zentrum des Würfels wiederum eine fcc-Struktur vorliegen (siehe Abb. 2.9).

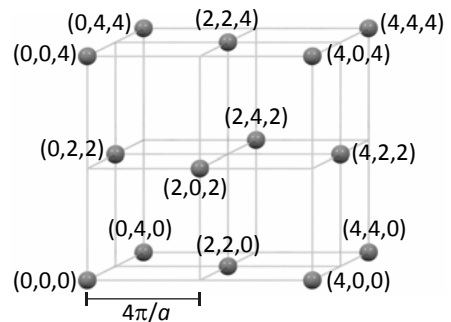


Abb. 2.9: Durch Stapeln von bcc-Gitterzellen und Weglassen der Gitterpunkte, für die $S_{hkl} = 0$ gilt, erhalten wir – unter Vernachlässigung der reziproken Gitterpunkte im Zentrum der Würfel – ein fcc-Gitter.

- (d) Wenn wir von einer Diamant- zu einer Zinkblende-Struktur übergehen, so besteht die Basis nicht mehr aus zwei gleichen Atomen sondern aus zwei unterschiedlichen Atomen mit Atomformfaktor f_1 und f_2 . Damit ergibt sich der Strukturfaktor der zweiatomigen Basis analog zu (A2.8.16) zu

$$S_{\mathbf{G}}^{\text{Basis}} = S_{hkl}^{\text{Basis}} = \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{b}_j} \quad (\text{A2.8.19})$$

$$= f_1 + f_2 e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+\ell)}$$

$$= \begin{cases} f_1 + f_2 & \text{falls } h + k + \ell = 4n \text{ mit } n \in \mathbb{Z} \\ f_1 - f_2 & \text{falls } h + k + \ell = 4n + 2 \text{ mit } n \in \mathbb{Z} \\ f_1 \pm if_2 & \text{falls } h + k + \ell = 2n + 1 \text{ mit } n \in \mathbb{Z} \end{cases}$$

Für den gesamten Strukturfaktor erhalten wir

$$S_{hkl} = S_{hkl}^{\text{fcc}} \cdot S_{hkl}^{\text{Basis}} \quad (\text{A2.8.20})$$

$$= \begin{cases} 4(f_1 + f_2) & \text{falls alle } h, k, \ell \text{ gerade und } h + k + \ell = 4n \\ 4(f_1 - f_2) & \text{falls alle } h, k, \ell \text{ gerade und } h + k + \ell = 4n + 2 \\ 4(f_1 + if_2) & \text{falls alle } h, k, \ell \text{ ungerade sind und } h + k + \ell = 2n + 1 \\ 0 & \text{falls ein Index gerade und die anderen beiden ungerade} \\ & \text{sind oder umgekehrt} \end{cases}$$

mit $n \in \mathbb{Z}$.

A2.9 Strukturfaktor von CsCl und CsI



CsCl und CsI haben beide eine einfach kubische Struktur. Bei der Röntgenbeugung von CsCl und CsI stellen Sie fest, dass bei CsI der (100) Reflex ausgelöscht ist, während er bei CsCl klar vorhanden ist. Wie kann man dieses experimentelle Ergebnis erklären?

Lösung

Mit den reziproken Gittervektoren $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + \ell\mathbf{b}_3$ und den Positionen $\mathbf{r}_j = u_j\mathbf{a}_1 + v_j\mathbf{a}_2 + w_j\mathbf{a}_3$ der Basisatome erhalten wir unter Benutzung von $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ den Strukturfaktor

$$S_{hkl} = \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} = \sum_j f_j e^{-i2\pi(hu_j + kv_j + \ell w_j)} . \quad (\text{A2.9.1})$$

Bei der CsCl (CsI) Struktur (siehe Abb. 2.10) enthält die primitive Zelle ein Molekül mit den Atompositionen (000) und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, d. h. $u_1 = v_1 = w_1 = 0$ und $u_2 = v_2 = w_2 = \frac{1}{2}$. Für $n = 1$ (Beugungsreflexe erster Ordnung) erhalten wir dann den Strukturfaktor

$$S_{hkl} = f_1 + f_2 e^{-i\pi(h+k+\ell)} \quad (\text{A2.9.2})$$

$$= \begin{cases} f_1 + f_2 & \text{für } h + k + \ell = \text{gerade} \\ f_1 - f_2 & \text{für } h + k + \ell = \text{ungerade} \end{cases} .$$

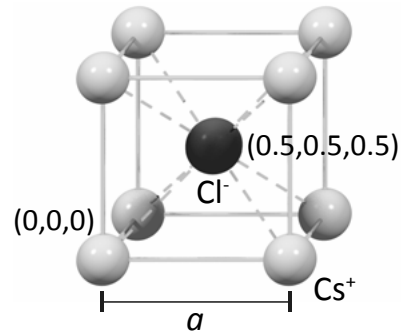


Abb. 2.10: Die konventionelle Zelle der CsCl-Struktur.

Wir sehen also, dass der (100)-Reflex für CsCl und CsI zwar abgeschwächt, aber eigentlich nicht ausgelöscht sein sollte. Warum verschwindet nun der Reflex bei CsI? Die Antwort ist einfach: Bei CsI hat das Cs^+ - und das I^- -Ion genau die gleiche Elektronenzahl, nämlich 54, und die Elektronenhülle der Ionen entspricht der Xe-Edelgaskonfiguration. Da für Röntgenlicht der Atomformfaktor von der Ladungsdichte der Elektronenhülle bestimmt wird, haben wir für CsI den Fall $f_1 = f_2$ vorliegen und der (100) Reflex wird in der Tat fast völlig ausgelöscht. Für CsCl besitzt die Elektronenhülle des Cl^- -Ions dagegen eine Argon-Edelgaskonfiguration. Deshalb ist $f_1 \neq f_2$ und der (100) Beugungsreflex kann beobachtet werden.

Das CsI Kristallgitter kann aufgrund der Gleichheit der Elektronenkonfigurationen der beteiligten Ionen auch als bcc-Gitter aufgefasst werden. Aus Gleichung (A2.9.2) folgt, dass der Strukturfaktor der bcc-Kristallstruktur

$$S_{hkl}^{\text{bcc}} = f + f e^{-i\pi(h+k+\ell)} = \begin{cases} 2f & \text{für } h+k+\ell = \text{gerade} \\ 0 & \text{für } h+k+\ell = \text{ungerade} \end{cases} \quad (\text{A2.9.3})$$

ist. Somit werden alle Reflexe mit $h+k+\ell = \text{ungerade}$ ausgelöscht.



A2.10 Ein Debye-Scherrer Experiment

In einem Debye-Scherrer Pulverdiffraktionsexperiment haben wir mit monochromatischer Röntgen-Strahlung drei Proben A, B und C untersucht. Wir wissen schon, dass die drei untersuchten Materialien eine fcc-, bcc- und Diamantstruktur besitzen, wir wissen aber noch nicht, welche Probe welche Struktur hat. Unsere Debye-Scherrer-Aufnahmen der drei Proben zeigen bei folgenden Winkeln Diffraktionsringe:

Probe A	Probe B	Probe C
42.2°	28.8°	42.8°
49.2°	41.0°	73.2°
72.0°	50.8°	89.0°
87.3°	59.6°	115.0°

- (a) Identifizieren Sie die Kristallstrukturen der Proben A, B und C. Nehmen Sie dazu an, dass die beobachteten Röntgenreflexe Beugungsreflexen 1. Ordnung entsprechen.

- (b) Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung sei $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ (Cu- K_α -Strahlung). Welche Gitterkonstante a hat die konventionelle kubische Zelle?

Lösung

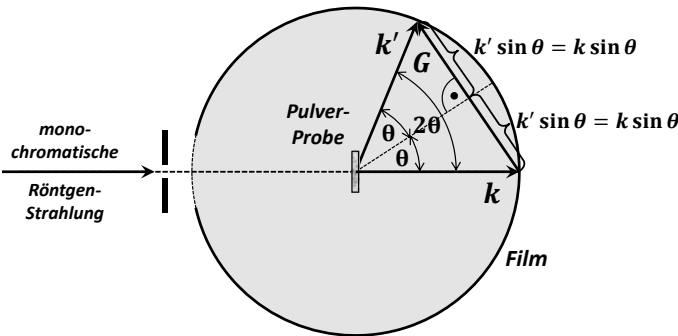


Abb. 2.11: Zur Geometrie eines Debye-Scherrer-Experiments.

Die Geometrie eines Debye-Scherrer-Experiments ist in Abb. 2.11 skizziert. Die einfallende monochromatische Röntgenstrahlung mit Wellenvektor \mathbf{k} und Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ wird an der Pulverprobe gestreut. Wir beobachten Beugungsreflexe unter den Winkeln 2θ . Diese Beugungsreflexe gehören zu den Kristalliten in der pulverförmigen Probe, für die die Beugungsbedingung (von Laue-Bedingung)

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{k} &= \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G} \\ (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 &= \mathbf{k}'^2 \\ |\mathbf{k}| &= |\mathbf{k}'| \\ -2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} &\stackrel{|\mathbf{k}|=|\mathbf{k}'|}{=} |\mathbf{G}|^2 \end{aligned} \quad (\text{A2.10.1})$$

erfüllt ist. Aus Abb. 2.11 folgt

$$\begin{aligned} 2|\mathbf{k}| \sin \theta &= |\mathbf{G}| = n|\mathbf{G}_{\min}| = n \frac{2\pi}{d} \\ \sin \theta &\stackrel{n=1}{=} \frac{|\mathbf{G}_{\min}|}{2|\mathbf{k}|} = \frac{\lambda}{2d} \end{aligned} \quad (\text{A2.10.2})$$

Hierbei ist \mathbf{k}' der Wellenvektor der gestreuten Welle und \mathbf{G} ein reziproker Gittervektor. Die letzte Zeile von (A2.10.2) ist uns als Bragg-Bedingung bekannt. Da die beobachteten Diffraktionsringe Beugungsreflexen 1. Ordnung entsprechen sollen, ist $G = G_{\min} = 2\pi/d$, wobei d der Abstand der Netzebenen ist.

- (a) Durch die einfallende monochromatische Röntgenstrahlung ist die Wellenlänge festgelegt. Wir erhalten daher aus dem Experiment alle reziproken Gittervektoren \mathbf{G} , deren Betrag kleiner $2|\mathbf{k}|$ ist, da die Sinus-Funktion ja nicht größer als 1 werden kann. Wir können nun eine Tabelle anfertigen, in die wir die Werte für $\sin \theta$ (also für den einfachen Winkel θ) eintragen. Wir erhalten

Probe A		Probe B		Probe C	
Winkel 2θ	$\sin \theta$	Winkel 2θ	$\sin \theta$	Winkel 2θ	$\sin \theta$
42.2°	0.3599	28.8°	0.2487	42.8°	0.3649
49.2°	0.4163	41.0°	0.3502	73.2°	0.5962
72.0°	0.5878	50.8°	0.4289	89.0°	0.7009
87.3°	0.6903	59.6°	0.4970	115.0°	0.8434

Die Verhältnisse der verschiedenen $\sin \theta$ -Werte geben uns nun gerade die Verhältnisse der Längen der zu den verschiedenen Netzebenenscharen gehörenden minimalen reziproken Gittervektoren an, für die der Strukturfaktor nicht verschwindet:

$$\frac{\sin \theta_\mu}{\sin \theta_\nu} = \frac{G_{\min,\mu}}{G_{\min,\nu}} = \frac{d_\nu}{d_\mu} \quad \mu, \nu = 1, 2, 3, 4 \quad (\text{A2.10.3})$$

Mit den Zahlenwerten aus der Tabelle können wir schreiben:

Probe A:

$$\sin \theta_1 : \sin \theta_2 : \sin \theta_3 : \sin \theta_4 = 0.865 : 1.0 : 1.412 : 1.658 \approx \frac{\sqrt{3}}{2} : 1 : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{11}}{2}$$

Probe B:

$$\sin \theta_1 : \sin \theta_2 : \sin \theta_3 : \sin \theta_4 = 0.710 : 1.0 : 1.225 : 1.419 \approx \frac{1}{\sqrt{2}} : 1 : \sqrt{\frac{3}{2}} : \sqrt{2}$$

Probe C:

$$\sin \theta_1 : \sin \theta_2 : \sin \theta_3 : \sin \theta_4 = 0.612 : 1.0 : 1.175 : 1.414 \approx \frac{\sqrt{3}}{2} : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{11}}{2} : 2$$

Nun wissen wir, dass das reziproke Gitter des fcc-Raumgitters ein bcc-Gitter ist und umgekehrt. Wir betrachten deshalb die Längenverhältnisse der Gittervektoren in diesen Symmetrien.

■ Für ein fcc-Gitter ist der Strukturfaktor gegeben durch

$$S_{hkl}^{\text{fcc}} = \begin{cases} 4f & \text{falls alle } h, k, \ell \text{ gerade oder ungerade} \\ 0 & \text{falls ein Index gerade und die} \\ & \text{anderen beiden ungerade oder umgekehrt.} \end{cases} \quad (\text{A2.10.4})$$

Damit ergeben sich die Ebenenscharen mit endlichem Strukturfaktor zu (111), (200), (220), (311), (222), ... Für ein kubisches Kristallsystem mit Gitterkonstante a beträgt die Länge der aufeinander senkrecht stehenden primitiven reziproken Gittervektoren \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 und \mathbf{b}_3 gerade $b = 2\pi/a$. Mit $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + \ell\mathbf{b}_3$ erhalten wir die Länge des zu den jeweiligen Ebenen gehörigen kürzesten reziproken Gittervektors zu (siehe Aufgabe A2.6):

$$|\mathbf{G}_{\min}| = \frac{2\pi}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}. \quad (\text{A2.10.5})$$

Somit ergeben sich folgende Längenverhältnisse für die Streuung an den genannten Ebenen:

$$\sqrt{3} : 2 : \sqrt{8} : \sqrt{11} : \sqrt{12} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\sqrt{3}}{2} : 1 : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{11}}{2} : \sqrt{3}. \quad (\text{A2.10.6})$$

Diese Verhältnisse liegen gerade für Probe A vor, d. h. diese Probe besitzt ein fcc-Raumgitter.

- Für ein bcc-Gitter ist der Strukturfaktor gegeben durch

$$S_{hkl}^{\text{bcc}} = \begin{cases} 2f & \text{falls } h + k + \ell = \text{gerade} \\ 0 & \text{falls } h + k + \ell = \text{ungerade} \end{cases} \quad (\text{A2.10.7})$$

Damit ergeben sich die Ebenenscharen mit endlichem Strukturfaktor zu (110), (200), (121), (220), ... mit den zugehörigen Längenverhältnissen für \mathbf{G}_{\min} :

$$\sqrt{2} : 2 : \sqrt{6} : \sqrt{8} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} : 1 : \sqrt{\frac{3}{2}} : \sqrt{2} . \quad (\text{A2.10.8})$$

Wir erkennen, dass diese Verhältnisse gerade für Probe B vorliegen, d. h. dass diese Probe ein bcc-Raumgitter besitzt.

- Für eine Diamantstruktur ist der Strukturfaktor gegeben durch (vergleiche Aufgabe A2.8)

$$S_{hkl}^{\text{Diamant}} = \begin{cases} 8f & \text{falls } h, k, \ell \text{ gerade und } h + k + \ell = 4n \\ 0 & \text{falls } h, k, \ell \text{ gerade und } h + k + \ell = 4n + 2 \\ 4f(1 + i) & \text{falls } h, k, \ell \text{ ungerade} \end{cases}$$

mit $n \in \mathbb{Z}$.

(A2.10.9)

Damit erhalten wir die Ebenenscharen mit endlichem Strukturfaktor zu (111), (220), (311), (400) ... mit den zugehörigen Längenverhältnissen für \mathbf{G}_{\min} :

$$\sqrt{3} : \sqrt{8} : \sqrt{11} : 4 \quad \text{bzw.} \quad \frac{\sqrt{3}}{2} : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{11}}{2} : 2 . \quad (\text{A2.10.10})$$

Offensichtlich besitzt also die Probe C eine Diamantstruktur.

In Abb. 2.12 ist ein berechnetes Pulverdiffraktogramm einer fcc-, bcc- und Diamantstruktur gezeigt.

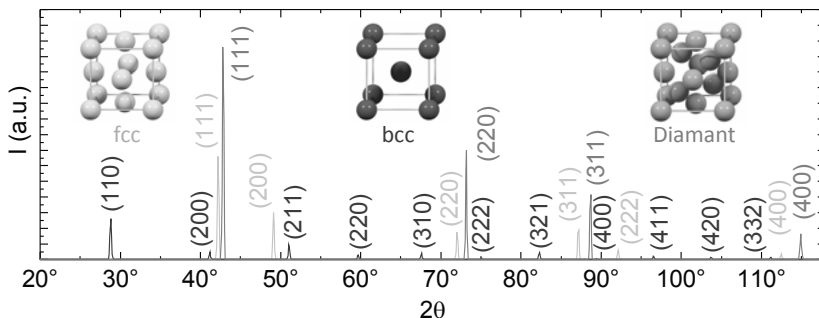


Abb. 2.12: Berechnetes Pulver-Diffraktogramm für eine fcc- (hellgrau), bcc- (dunkelgrau) und Diamantstruktur (grau) unter Verwendung der Gitterkonstanten der Proben A, B und C.

(b) Es gilt $k = 2\pi/\lambda$. Setzen wir $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ ein, so ergibt Gleichung (A2.10.1)

$$\begin{aligned} a &= 3.71 \text{ \AA} && \text{für Probe A} \\ a &= 4.40 \text{ \AA} && \text{für Probe B} \\ a &= 3.65 \text{ \AA} && \text{für Probe C.} \end{aligned} \quad (\text{A2.10.11})$$



A2.11 Beugungseffekte an einem eindimensionalen Gitter

Wir betrachten ein eindimensionales Gitter von $N \gg 1$ Gitterpunkten an den Positionen $x_n = na$. Hierbei ist n eine ganze Zahl und a die Gitterkonstante.

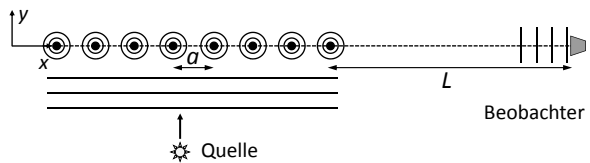


Abb. 2.13: Beugung an einem eindimensionalen Gitter.

Wir nehmen nun an, dass auf den Gitterpunkten Atome sitzen, die kohärent von einer ebenen Welle $\Psi_Q = \Psi_{Q,0} e^{i(k_0 y - \omega t)}$ angeregt werden (die Quelle befindet sich in großer Entfernung senkrecht zum eindimensionalen Gitter, so dass sie beim Gitter als ebene Welle approximiert werden kann (siehe Abb. 2.13). Die Atome werden durch die einlaufende Welle angeregt und strahlen nun selbst Kugelwellen ab. Da wir eine kohärente Anregung vorausgesetzt haben, strahlen alle Atome kohärent und ohne Phasenschiebung (alle Atome des Gitters sitzen auf der gleichen Wellenfront der einlaufenden Welle) mit der Frequenz ω ab: $\Psi = \frac{\Psi_0}{r} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$. Wir können also die Anordnung als lineares Emissionsgitter betrachten. Wir wollen nun Folgendes wissen:

- Welche Intensität I wird mit einem Detektor gemessen, der sich weit weg vom Gitter im Abstand L auf der x -Achse befindet? Die am Detektor gemessene Intensität I zeigt als Funktion des Wellenvektors k bzw. der Wellenlänge λ charakteristische Maxima. Wie sieht $I(k)$ aus und für welche k treten Hauptmaxima auf?
- Wie groß ist die detektierte Intensität bei diesen Maxima?
- Wie groß ist die Halbwertsbreite der Maxima?
- Wie groß ist der Wert der über k integrierten Intensität für verschiedene N ?

Vergleichen Sie die oben diskutierte Situation mit der in der Optik auftretenden Beugung am endlichen Gitter.

Lösung

Es sei vorausgeschickt, dass die Lösung des Problems unabhängig von der verwendeten Strahlungsart (elektromagnetische Wellen, Materiewellen) ist. Die Gesamtamplitude Ψ_g an der Position des Detektors erhalten wir durch Aufsummation der einzelnen, von den Gitteratomen auslaufenden Sekundärwellen. Da sich der Detektor weit weg befindet, können wir die Kugelwellen durch ebene Wellen $\Psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)}$ annähern. Nun definieren wir die

Atompositionen durch

$$\begin{aligned}
 x &= x_n = L + (n-1)a \\
 x_1 &= L \\
 x_2 &= L + a \\
 &\vdots \\
 x_N &= L + (N-1)a.
 \end{aligned} \tag{A2.11.1}$$

Wir nehmen nun an, dass der Abstand des Detektors groß ist ($L \gg Na$), so dass wir die am Detektor ankommenden, von den N Atomen ausgehenden Sekundärwellen als ebene Wellen mit gleicher Amplitude A approximieren können. Die Gesamtamplitude ist dann eine Überlagerung dieser ebenen Wellen und wir erhalten

$$\begin{aligned}
 \Psi_g(k, t) &= Ae^{-i\omega t} \sum_{n=1}^N e^{ikx_n} \\
 &= Ae^{-i\omega t} \sum_{n=1}^N e^{ik[L+(n-1)a]} \\
 &= Ae^{ikL-i\omega t} \sum_{n=1}^N e^{ika(n-1)}.
 \end{aligned} \tag{A2.11.2}$$

Setzen wir $q = e^{ika}$, so lässt sich dies unter Ausnutzung der Eigenschaften von geometrischen Reihen schreiben als

$$\begin{aligned}
 \Psi_g &= Ae^{ikL-i\omega t} \sum_{n=1}^N q^{n-1} \\
 &= Ae^{ikL-i\omega t} \frac{q^N - 1}{q - 1} \\
 &= Ae^{ikL-i\omega t} \frac{e^{ikaN} - 1}{e^{ika} - 1}.
 \end{aligned} \tag{A2.11.3}$$

- (a) Um die gesamte Intensität am Detektor zu erhalten, mitteln wir über die Zeitabhängigkeit und betrachten die Amplitudenquadrate:

$$I(k) = |\Psi_g|^2 = I_0 \left| \frac{e^{ikaN} - 1}{e^{ika} - 1} \right|^2, \tag{A2.11.4}$$

wobei $I_0 = A^2$ gilt. Für die folgenden Rechnungen ist es von Vorteil, die Wellenzahl k auf die reziproke Gitterkonstante $b = 2\pi/a$ zu beziehen und zu der dimensionslosen Variable

$$\kappa = \frac{ka}{2\pi} = \frac{k}{b} \tag{A2.11.5}$$

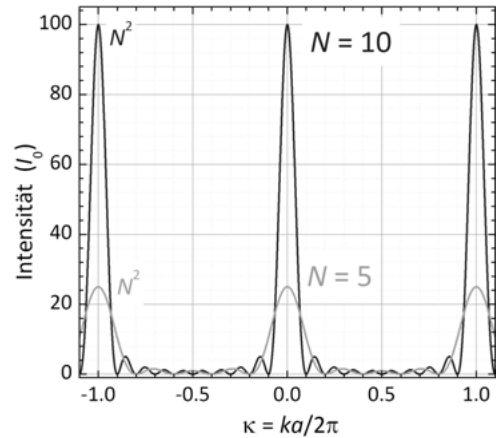


Abb. 2.14: Intensitätsverteilung bei der Beugung an einem eindimensionalen Gitter mit $N = 5$ und $N = 10$ Atomen.

überzugehen. Dann können wir schreiben

$$\begin{aligned}
 I(\kappa) &= I_0 \left| \frac{e^{i2\pi N\kappa} - 1}{e^{i2\pi\kappa} - 1} \right|^2 \\
 &= I_0 \left| \frac{e^{i\pi N\kappa}}{e^{i\pi\kappa}} \frac{e^{i\pi N\kappa} - e^{-i\pi N\kappa}}{e^{i\pi\kappa} - e^{-i\pi\kappa}} \right|^2 \\
 &= I_0 \left| e^{i\pi(N-1)\kappa} \frac{\sin \pi N\kappa}{\sin \pi\kappa} \right|^2 \\
 &= I_0 \frac{\sin^2 \pi N\kappa}{\sin^2 \pi\kappa}. \quad (\text{A2.11.6})
 \end{aligned}$$

Diese Intensitätsverteilung ist in Abb. 2.14 für $N = 5, 10$ gezeigt.

Es soll noch darauf hingewiesen werden, dass die betrachtete Situation der Beugung am endlichen Gitter in der Optik entspricht, falls der Einfallswinkel 0° und der Beugungswinkel $\theta = 90^\circ$ entspricht. Der Laufunterschied von zwei Teilwellen benachbarter Atome ist in diesem Fall $\Delta s = a \sin \theta = a$. Falls der Beobachter nicht auf der x -Achse stehen würde, wäre $\theta \neq 90^\circ$ und wir müssten in obigen Ausdrücken a durch $a \sin \theta$ ersetzen, wodurch wir den aus der Optik bekannten Ausdruck für die Beugung am endlichen Gitter erhalten würden. Weiterhin wollen wir anmerken, dass alle Hauptmaxima nur dann die gleiche Höhe haben, falls die einzelnen Atome (Strahler) als Punktquellen betrachtet werden können. Hätten die Strahler eine endliche Ausdehnung (entspricht Spaltbreite b bei der Beugung am Gitter), so würden wir als Einhüllende noch das Beugungsmuster eines Spalts der Breite b erhalten, das durch eine $\sin^2 x/x^2$ Funktion gegeben ist.

- (b) Eine der wichtigsten Botschaften von Abb. 2.14 ist, dass die Intensität $I(\kappa)$ scharfe Maxima für $\kappa = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ aufweist, d. h. wenn $k = pb = p \frac{2\pi}{a}$ ein ganzzahliges Vielfaches p des reziproken Gittervektors ist. Da für $\kappa = p$ sowohl Zähler als auch Nenner verschwinden, müssen wir eine Grenzfallobetrachtung machen. Dazu ersetzen wir den Sinus in Zähler und Nenner jeweils durch das Argument und erhalten dann $I_{\max} = N^2 I_0$.

(c) Die Halbwertsbreite $\Delta\kappa$ von $I(\kappa)$ können wir berechnen, indem wir

$$I(\Delta\kappa) = I_0 \frac{\sin^2 \pi N \Delta\kappa}{\sin^2 \pi \Delta\kappa} = \frac{1}{2} N^2 I_0 \quad (\text{A2.11.7})$$

setzen. Für große N wird $\Delta\kappa$ klein und wir können die Sinusfunktion im Nenner durch ihr Argument annähern. Wir erhalten

$$\begin{aligned} \sin^2 \pi \Delta\kappa &\simeq (\pi \Delta\kappa)^2 \\ \frac{\sin^2 \pi N \Delta\kappa}{(\pi \Delta\kappa)^2} &= \frac{1}{2} N^2 \\ \frac{\sin \pi N \Delta\kappa}{\pi N \Delta\kappa} &= \frac{1}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (\text{A2.11.8})$$

Diese transzendente Gleichung lässt sich graphisch lösen (siehe Abb. 2.15) und wir erhalten das Resultat $N\Delta\kappa = 0.4429 \dots$. Die gesuchte Halbwertsbreite ist somit

$$\Delta\kappa = \frac{0.4429}{N}. \quad (\text{A2.11.9})$$

(d) Die integrierte Intensität ist näherungsweise gegeben durch Halbwertsbreite mal Peakhöhe, also durch $2\Delta\kappa \cdot N^2 I_0 \simeq N I_0$.

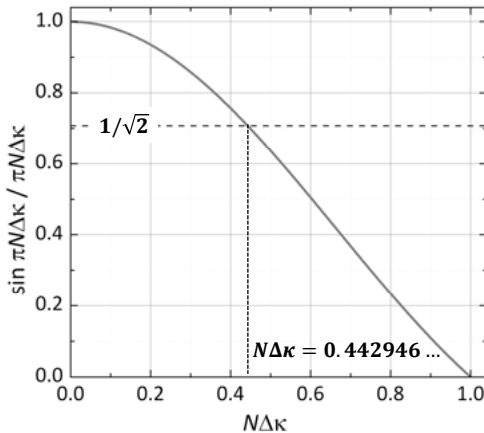


Abb. 2.15: Zur Lösung der transzentten Gleichung (A2.11.8).

A2.12 Atomformfaktor von atomarem Wasserstoff

Für das Wasserstoffatom ist im Grundzustand die Elektronendichte durch $\rho_H(r) = |\Psi_{100}(r)|^2 = e^{-2r/a_B} / \pi a_B^3$ gegeben. Hierbei ist a_B der Bohrsche Radius. Zeigen Sie, dass der atomare Formfaktor $f(\mathbf{q})$ durch

$$f(\mathbf{q}) = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{qa_B}{2}\right)^2\right]^2}$$

gegeben ist, wobei $\mathbf{q} = \Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$ der Streuvektor ist.

Lösung

Der Atomformfaktor ist definiert als die Fourier-Transformierte der Elektronendichte $\rho_H(\mathbf{r})$:

$$f(\mathbf{q}) = \int d^3r \rho_H(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} . \quad (\text{A2.12.1})$$

Da $\rho_H(\mathbf{r})$ sphärisch symmetrisch ist, empfiehlt sich die Verwendung von sphärischen Polarkoordinaten. Mit $d^3r = r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ erhalten wir

$$\begin{aligned} f(\mathbf{q}) &= \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \rho_H(\mathbf{r}) e^{iqr \cos \vartheta} \\ &\stackrel{x=\cos \vartheta}{=} \int_0^\infty dr r^2 \int_{-1}^{+1} dx \int_0^{2\pi} d\varphi \rho_H(\mathbf{r}) e^{iqr x} . \end{aligned} \quad (\text{A2.12.2})$$

Die φ -Integration ergibt trivialerweise 2π und das Integral über $x = \cos \vartheta$ können wir wie folgt auswerten:

$$\int_{-1}^{+1} dx e^{iqr x} = \frac{e^{iqr x}}{iqr} \Big|_{-1}^{+1} = 2 \frac{e^{iqr} - e^{-iqr}}{2i qr} = 2 \frac{\sin qr}{qr} . \quad (\text{A2.12.3})$$

Das Resultat für $f(\mathbf{q})$ lautet somit

$$f(\mathbf{q}) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \frac{\sin qr}{qr} \rho_H(r) . \quad (\text{A2.12.4})$$

Nach Einsetzen der Elektronendichte des Wasserstoffatoms, $\rho_H(r)$, erhalten wir

$$\begin{aligned} f(\mathbf{q}) &= \frac{4}{qa_B^3} \int_0^\infty dr r e^{-\frac{2r}{a_B}} \sin qr \\ &\stackrel{\xi=qr}{=} \frac{4}{(qa_B)^3} \int_0^\infty d\xi \xi \sin \xi e^{-\frac{2\xi}{qa_B}} . \end{aligned} \quad (\text{A2.12.5})$$

Dieses Integral ist tabelliert (vgl. z. B. Bronstein-Semendjajew):

$$\begin{aligned} \int dx x \sin bx e^{-ax} &= - \left(\frac{bx}{a^2 + b^2} + \frac{2ab}{(a^2 + b^2)^2} \right) e^{-ax} \cos bx \\ &\quad - \left(\frac{ax}{a^2 + b^2} + \frac{a^2 - b^2}{(a^2 + b^2)^2} \right) e^{-ax} \sin bx . \end{aligned}$$

An der oberen Grenze ($x \rightarrow \infty$) verschwinden die Terme $\propto e^{-ax}$. An der unteren Grenze ($x = 0$) überlebt nur der zweite Term in der ersten runden Klammer. Wir erhalten also

$$\int dx x \sin bx e^{-ax} = \frac{2ab}{(a^2 + b^2)^2} .$$

Mit Hilfe von Gleichung (A2.12.5) können wir $a = 2/qa_B$ identifizieren und wir erhalten als Endresultat für den atomaren Formfaktor

$$f(\mathbf{q}) = \frac{16}{[4 + (qa_B)^2]^2} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{qa_B}{2}\right)^2\right]^2}. \quad (\text{A2.12.6})$$

Für $\mathbf{q} = 0$ wird $f(\mathbf{q})$ maximal ($f(\mathbf{q}) = 1$) und für $qa_B \gg 1$ ist $f(\mathbf{q}) \propto \frac{1}{q^4}$. Für die Streuung in Vorwärtsrichtung ($\mathbf{q} \rightarrow 0$) ergibt also $\sin qr/qr \rightarrow 1$ und die Integration von Gleichung (A2.12.4) somit $f(\mathbf{q}) = Z$. Wir erhalten hier das bekannte Ergebnis $f = Z$, wobei Z die Atomladungszahl ist.

Man beachte, dass im Falle der Streuung an einem einzelnen Atom alle Streuvektoren \mathbf{q} erlaubt sind. Im Gegensatz dazu erhalten wir im Kristall, wo die von Laue-Bedingung $\mathbf{q} = \Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$ gilt, nur Streureflexe für ganz bestimmte Streuvektoren

$$|\Delta\mathbf{k}| = 2k \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda}, \quad (\text{A2.12.7})$$

wobei θ der Glanzwinkel ist (siehe Abb. 2.16).

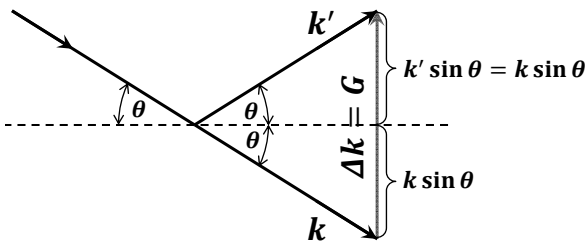


Abb. 2.16: Zur Ableitung der von Laue-Bedingung.

Mit der obigen Beziehung $\Delta k = 2k \sin \theta = (4\pi/\lambda) \sin \theta$ erhalten wir das Ergebnis $f(\Delta k) \propto 1/\sin^4 \theta$. Dies ist das bekannte Ergebnis der Rutherford-Streuung. Man beachte hierbei, dass der Winkel θ bei unserer Diskussion nur der halbe Streuwinkel ist. Bei der Rutherford-Streuung wird aber der volle Streuwinkel verwendet, weshalb dort im Ausdruck für den Streuquerschnitt $1/\sin^4(\theta/2)$ auftritt.

A2.13 Formfaktor von Fullerenen

Die Moleküle der Zusammensetzung C_{60} bezeichnen wir als Fullerene. Durch Einbringen von anderen Atomen D in den Käfig der Kohlenstoffatome erhalten wir Moleküle der Form $D_x C_{60}$. Da die Form der C_{60} -Moleküle derjenigen eines Fußballs ähnlich ist, werden sie auch als Fußballmoleküle bezeichnet (siehe Abb. 2.17).

Mit diesen Fußballmolekülen können wir einen Festkörper aufbauen, z. B. einen fcc-Kristall. Interessanterweise wurde in einem aus $D_x C_{60}$ Molekülen aufgebauten Festkörper zum ersten Mal in einer organischen Verbindung Supraleitung gefunden, was einen beträchtlichen Boom in der Forschung an dieser Stoffgruppe ausgelöst hat. Der Festkörper besitzt die fcc-Struktur mit einem Gitterabstand $a = 14.11 \text{ \AA}$. In röntgendiffraktometrischen Messungen zeigte sich, dass der (200) Reflex sehr schwach ist. Zur Analyse wollen wir annehmen, dass

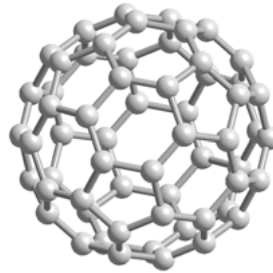
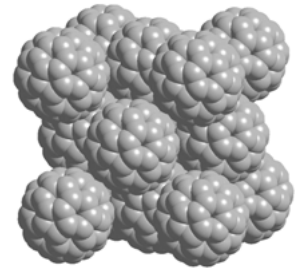
C₆₀-Molekülfcc-Kristall aus C₆₀-Molekülen

Abb. 2.17: C₆₀-Molekül und fcc-Kristall aus C₆₀-Molekülen.

die Ladung auf der Oberfläche des Fußballs verteilt ist, wobei der Radius des Fußballs $R = 3.5 \text{ \AA}$ beträgt. Berechnen Sie mit diesen Angaben den Formfaktor des C₆₀-Moleküls. Wie sieht die Intensität des (111) Reflexes aus?

Starthinweis: Die Ladungsverteilung auf dem Molekül können wir näherungsweise mit der Delta-Funktion $q(r) = q_0 \delta(r - R)$ beschreiben. Den Faktor q_0 können wir ausrechnen, wenn wir berücksichtigen, dass jedes Kohlenstoffatom 6 Elektronen in der Hülle, also 6 Elementarladungen besitzt.

Lösung

Die Ladungsverteilung des C₆₀-Moleküls ist durch $q(\mathbf{r}) = q_0 \delta(r - R)$ gegeben, wobei $R = 3.5 \text{ \AA}$ und $r = |\mathbf{r}|$. Als erstes Ziel bestimmen wir die unbekannte Flächenladungsdichte q_0 aus der Bedingung, dass das C-Atom 6 Elektronen und somit das C₆₀-Molekül eine Gesamtladung $Q = 60 \cdot 6e = 360e$ aufweist. Wir können somit schreiben

$$\begin{aligned} Q &= 360e = \int d^3r q(\mathbf{r}) \\ &= q_0 \int_0^\infty dr r^2 \underbrace{\int_{-1}^{+1} d \cos \vartheta}_{=2} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{=2\pi} \delta(r - R) = 4\pi R^2 q_0. \end{aligned} \quad (\text{A2.13.1})$$

Daraus ergibt sich

$$q_0 = \frac{360 e}{4\pi R^2}. \quad (\text{A2.13.2})$$

Als zweites Ziel berechnen wir nun den Formfaktor (vgl. Aufgabe A2.12). Es gilt

$$\begin{aligned} f(\mathbf{q}) &= \int d^3r \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{e} \int d^3r q(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{e} \int_0^\infty dr r^2 q(\mathbf{r}) \int_{-1}^{+1} dx \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-i q r x}. \end{aligned} \quad (\text{A2.13.3})$$

Wie in Aufgabe A2.12 gilt

$$\int_{-1}^{+1} dx e^{-i q r x} = 2 \frac{\sin q r}{q r}$$

und wir erhalten

$$f(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{e} \int_0^{\infty} dr r^2 \frac{\sin q r}{q r} \frac{360 e}{4\pi R^2} \delta(r - R) = 360 \frac{\sin q R}{q R}. \quad (\text{A2.13.4})$$

Der Wellenvektor $\mathbf{q} = \Delta\mathbf{k}$ ist hier wieder mit dem Streuvektor $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$ zu identifizieren. Im Gegensatz zum Formfaktor für das Wasserstoffatom finden wir für das C_{60} -Molekül eine oszillierende Funktion, wobei die Amplitude für größere Streuvektoren $\Delta\mathbf{k}$ abnimmt.

Wir betrachten jetzt den (200) Beugungsreflex. Für diesen gilt $\Delta k = G = 2 \cdot \frac{2\pi}{a} = \frac{4\pi}{14.11} \text{ \AA}^{-1}$. Der Strukturfaktor S_{hkl} für das von den C_{60} -Molekülen gebildete fcc-Gitter,

$$S_{hkl} = f [1 + e^{-i\pi(k+\ell)} + e^{-i\pi(h+\ell)} + e^{-i\pi(h+k)}],$$

ist $4f$, falls die Millerschen Indizes h, k, ℓ alle gerade oder alle ungerade sind. Wir erhalten somit für den (200) Beugungsreflex den Strukturfaktor

$$S_{200} = 4f = 4 \cdot 360 \frac{\sin\left(\frac{4\pi}{a} R\right)}{\frac{4\pi}{a} R} = 1440 \frac{\sin\left(\frac{4\pi}{14.11} 3.5\right)}{\frac{4\pi}{14.11} 3.5} = 11.16. \quad (\text{A2.13.5})$$

Dieser Wert ist in der Tat sehr klein und resultiert aus dem oszillierenden Atomformfaktor, der für den betreffenden Wert $GR = 3.117$ sehr klein ist, da $GR \simeq \pi$. Vergleichen wir dies mit dem (111) Reflex, so ist hier $G = \sqrt{3} \frac{2\pi}{a} = \sqrt{3} \frac{2\pi}{14.11} \text{ \AA}^{-1}$ und damit $\sin(GR) = 0.428$. Da für h, k, ℓ ungerade der Strukturfaktor des fcc-Gitters ebenfalls $4f$ beträgt, erhalten wir $S_{111} = 229$. Der Strukturfaktor und damit die Streuamplitude ist also für diesen Reflex um etwa den Faktor 20 größer.

Für den Strukturfaktor des Wasserstoffatoms haben wir $f \propto 1/\Delta k^4$ erhalten. Im Gegensatz dazu ergibt sich für das C_{60} -Molekül $f \propto \sin \Delta k / \Delta k$, also eine oszillierende Funktion. Woran liegt das? Die Antwort lautet: an der radialen Form der Ladungsverteilung. Beim C_{60} -Molekül hat die von uns angenommene Ladungsverteilung einen scharfen Rand. Dieser scharfe Rand führt zu der oszillierenden Form der Fourier-Transformierten. Dies ist analog zur Beugung an der Lochblende. Deren Durchlassfunktion besitzt auch einen scharfen Rand und wir erhalten als Beugungsmuster ebenfalls eine oszillierende Funktion. Die Ladungsverteilung des Wasserstoffatoms hat dagegen aufgrund der e-Funktion einen weichen Rand. Für die Fourier-Transformierte erhalten wir eine Funktion ohne Oszillation. Weiteres Beispiel: die Fourier-Transformierte einer Gauß-Funktion (weicher Rand) ist wiederum eine Gauß-Funktion (also keine oszillierende Funktion).

