

Contents

3	Strukturbestimmung und reziprokes Gitter	2
3.1	Reziprokes Gitter	2
3.2	Millersche Indizes	3
3.3	Brillouin-Zone	3
3.4	Beugung an Periodischen Strukturen	3
3.5	Streubedingung	4
3.6	Ewald-Kugel	5
3.7	Strukturfaktor	6
3.8	Methoden der Strukturanalyse	6
3.9	Experimentelle Beugungsverfahren	7

Chapter 3

Strukturbestimmung und reziprokes Gitter

Beugungs- und Streuexperimente, Experimente werden mit verschiedenen Teilchen durchgeführt (Photonen, Neutronen, Neutronen, Elektronen → als Wellen)

pic4

Amplitude: $A(t) = A_0 e^{-i(\omega_0 t - \vec{k}_0 \vec{r})}$ Amplitude der gestr. Welle: $A_z(t) = \frac{A'}{R} e^{-i(\omega_0 t - kR)}$ Phasendifferenz:

$\Delta\phi|_{|\vec{k}|=|\vec{k}_0|} = \Delta sk = (\vec{k} - \vec{k}_0) \vec{r}$ Elastische Streuung!; die Welle ist nur 1x gestreut → Bornsche Näherung

Volumen Element dV am Ort \vec{r} :

$$dA_s(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}) A_z(t) dV = \frac{A'}{R_1} \rho(\vec{r}) e^{-i(\omega_0 t - kR_1 + (\vec{k} - \vec{k}_0) \vec{r})} dV$$

$\rho(\vec{r})$ -Streudichtevertelung $R_1 \approx R_0$

$$A_s(\vec{r}, t) = \frac{A}{R_0} e^{-i(\omega_0 t - kR_0)} A(\vec{k} - \vec{k}_0)$$

Streuamplitude A mit dem Streuvektor ($\vec{k} - \vec{k}_0$)

$$A(\vec{k} - \vec{k}_0) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i(\vec{k} - \vec{k}_0) \vec{r}} dV$$

$A(\vec{Q})$ ist die Fourier-transformierte $\rho(\vec{r})$;

Strukturbestimmung:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{Q-Raum} A(\vec{Q}) e^{i\vec{Q}\vec{r}} d^3Q$$

3.1 Reziprokes Gitter

\vec{A} Gitter; \vec{B} reziprokes-Gitter; $b_i :=$ Basisvektor der blz. Raums

$\vec{A} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 \Rightarrow \vec{B} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3$

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 x \vec{a}_3}{\vec{a}_1 (\vec{a}_2 x \vec{a}_3)} = 2\pi \frac{\vec{a}_2 x \vec{a}_3}{V_z}$$

V_z das Volumen der Elementarzelle des realen Gitters.

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 x \vec{a}_1}{V_z}$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 x \vec{a}_2}{V_z}$$

$$\vec{b}_1 (\vec{b}_2 x \vec{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{V_z}; V_B = \frac{(2\pi)^3}{V_A}$$

für rechtwinklige Krinstallsysteme:

$$\vec{b}_{1,2,3} = \frac{2\pi}{a_{1,2,3}^2} \vec{a}_{1,2,3}; |\vec{b}_1| = \frac{2\pi}{|\vec{a}_1|}$$

Eigenschaften:

- $\vec{a}_i \vec{b}_i = 2\pi \sigma_{ij}$
- reziprokes Gitter für reziprokes Gitter ist reale Gitter
- $V_b = \frac{(2\pi)^3}{V_a}$
- $\vec{A} \cdot \vec{B} = 2\pi n$ mit $n \in \mathbb{N} \rightarrow e^{\vec{A} \cdot \vec{B}} = 1$

Theorem: $\vec{B} \rightarrow \text{Kristallebenen} \perp \vec{B}$ und mit Abstand d

3.2 Millersche Indizes

William Miller (1839)

Millersche Indizes dienen der eindeutigen Bezeichnung von Ebenen und Richtungen (Vektoren) in Kristallsystemen. Nach Definition: 3 ganzzahlige Indizes (h, k, l) . Diese Indizes bezeichnen verschiedene Ebenen. Die Ebene, die durch drei Punkte geht:

$$\frac{1}{h} \vec{a}_1, \frac{1}{k} \vec{a}_2, \frac{1}{l} \vec{a}_3$$

pic 1 TODO

Basisvektoren schneiden die Ebenen (h, k, l) gerade an den Kehrwerten $\frac{1}{h}, \frac{1}{k}, \frac{1}{l}$
z.B. für kubisches Gitter

$$\{100\} = \begin{cases} (100) \\ (\bar{1}00) \\ (010) \\ (0\bar{1}0) \\ (001) \\ (00\bar{1}) \end{cases}$$

Gittervektoren $[u, v, w]$ nur(!) im Kubischen Kristall:: Vektor $\underbrace{[u, v, w]}_{u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3} \perp \text{Ebene}(u, v, w); [1, 0, 0]$ Würfelkante;

$[110]$ Flächendiagonale; $[111]$ Raumdiagonale

3.3 Brillouin-Zone

Die Brillouin Zone ist eine Elementarzelle des reziproken Gitters.

1.BZ $\stackrel{\text{def}}{=}$ die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters

pic 2 TODO

<i>reelleGitter(Ortsraum)</i>	<i>reziprokesGitter(Impulsraum)</i>
<i>sc</i>	<i>sc</i>
<i>bcc</i>	<i>fcc</i>
<i>fcc</i>	<i>bcc</i>

3.4 Beugung an Periodischen Strukturen

pic 3 TODO

Streuamplitude:

$$A(\vec{k} - \vec{k}') = A(\vec{Q}) = \int_{V_0 \leftarrow \text{Probevolumen}} e^{-i(\vec{Q} \cdot \vec{r})} d^3 r$$

$$A(\vec{Q}) = \underbrace{\sum_{\text{alle EZ}} e^{-i(\vec{Q}\vec{r})}}_{\text{Gitterfaktor}} \cdot \sum_{\text{alle Atome } \alpha} e^{-i(\vec{Q}\vec{r}_\alpha)} \cdot \underbrace{\int_{\text{Atom } \alpha} \rho_\alpha(\vec{r}') \cdot e^{-i(\vec{Q}\vec{r}')d^3r'}}_{f'_\alpha\text{-Atomstreu faktor (spez. für Atom)}}$$

note todo: zweite Summe und Integrall: underbrace (Strukturfaktor)

Braggsche Beugungsbedingung:

pic 4 TODO

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

3.5 Streubedingung

Für die Streuintensität :

$$I(Q) \propto |A(\vec{Q})|^2 = \left| \int_{V_p} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{Q}\vec{r}} d^3r \right|^2$$

mit $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$

Entwicklung von $\rho(\vec{r})$ in eine 3D Fourier - Reihe:

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$$

\vec{b}_i sind Basisvektoren des reziproken Gitters G

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{hkl} \rho_{hkl} e^{i\vec{G}_{hkl}\vec{r}}$$

Mit Fourier-Koeffizienten

$$\rho_{hkl} = \frac{1}{V_z} \int_{V_z} \rho_z e^{-i\vec{G}_{hkl}\vec{r}} dV$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{R})$$

$$\vec{R} = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$$

V_z - Volumen des primitiven E.Z.

$$e^{-i\vec{G}_{hkl}\vec{r}} = e^{-i\vec{G}_{hkl}(\vec{r} + \vec{R})}$$

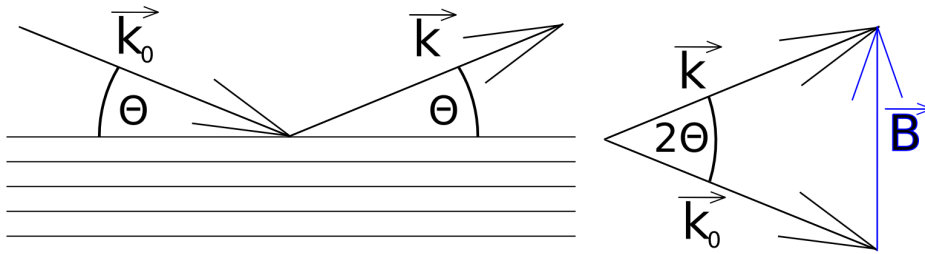
$$e^{-i\vec{G}_{hkl}\vec{r}} = 1, \vec{G}_{hkl}\vec{R} = 2\pi N, \text{ mit } N \text{ eine ganze Zahl}$$

$$\vec{a}_i \vec{b}_i = 2\pi \sigma_{ij}; \vec{G}_{hkl} = \vec{G} = \vec{B} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3; n_1 = h, n_2 = k; n_3 = l;$$

$$|A(\vec{Q})|^2 = \left| \sum_{hkl} \rho_{hkl} \int_{V_p} e^{-i(\vec{B} - \vec{Q})\vec{r}} dV \right|^2$$

$$\int_{V_p} e^{-i(\vec{B} - \vec{Q})\vec{r}} dV = \begin{cases} V_p, & \text{für } \vec{Q} = \vec{B} \\ 0, & \text{für } \vec{Q} \neq \vec{B} \end{cases}$$

(Laue) Streubedingung: $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{Q} = \vec{B}$ z.B Braggsche Streubedingung

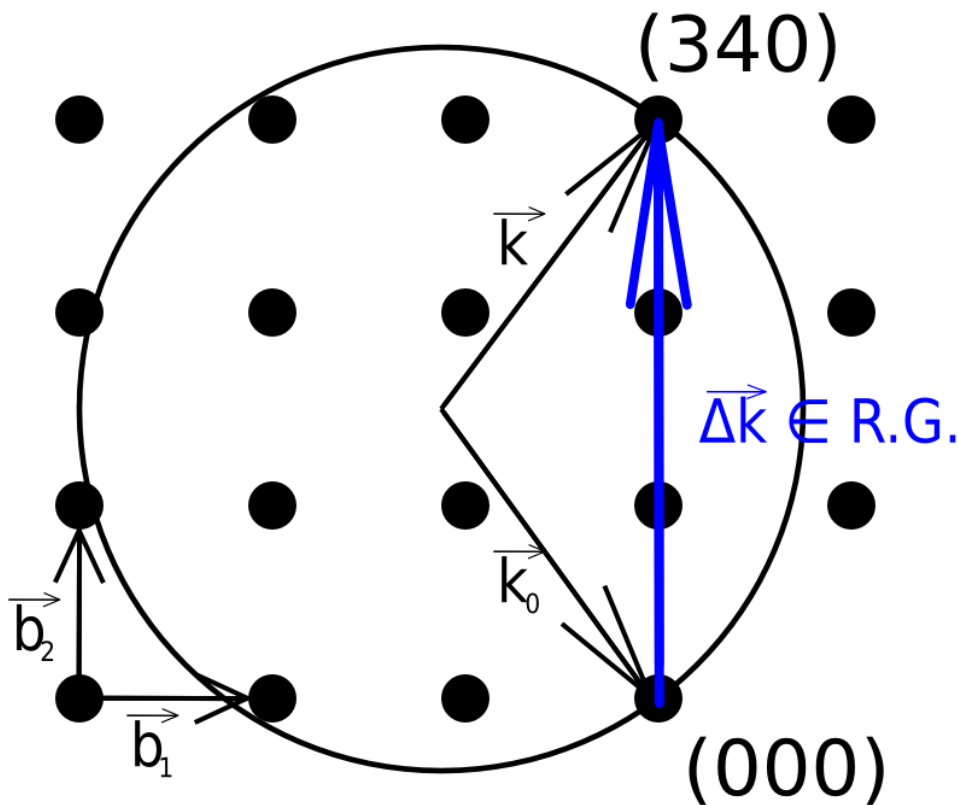


$$d = d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{B}|}$$

$$|\vec{B}| = \frac{2\pi}{d} = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin\theta$$

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

3.6 Ewald-Kugel



- zeichne die Punkte des reziprokes Gitters
- der Wellenvektor \vec{k}_0 endet am Punkt (000)
- der Anfangspunkt von \vec{k}_0 ist M
- alle Wellenvektoren mit $|\vec{k}| = |\vec{k}_0|$ auf der Kugelfläche enden
- Beugungsmaximums treten auf bei $\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{B}$

Die Reflexe sind “verschmiert” aus verschiedenen Gründen:

- Kristall mit endlicher Abmessung
- Defekte
- Temperatur
- die endliche Frequenz-Schärfe Δf der Strahlung

3.7 Strukturfaktor

$$A(\vec{Q}) = \underbrace{\sum_{\text{aller E.Z.}} e^{-i\vec{Q}\vec{R}}}_{\text{Gitterfaktor}} \cdot \underbrace{\sum_{\text{aller Atome d}} e^{-i\vec{Q}\vec{r}_\alpha} f_\alpha}_{S(\vec{Q})\text{Strukturfaktor}}$$

Strukturfaktor bestimmt Intensität; Auslöschung möglich

Gittervektor: $\vec{B} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3$; $\vec{r}_\alpha = u_\alpha\vec{a}_1 + v_\alpha\vec{a}_2 + w_\alpha\vec{a}_3$

$$S(\vec{Q}) = S_{skl} = \sum_{\alpha} f_{\alpha}(\vec{Q}) e^{-i\vec{Q}\vec{r}_{\alpha}}; \vec{a}_i\vec{b}_i = 2\pi\sigma_{ij}$$

$$S_{hkl} = \sum_{\alpha} f_{\alpha}(\vec{Q}) e^{-i2\pi(h\cdot u_{\alpha} + k\cdot v_{\alpha} + l\cdot w_{\alpha})}$$

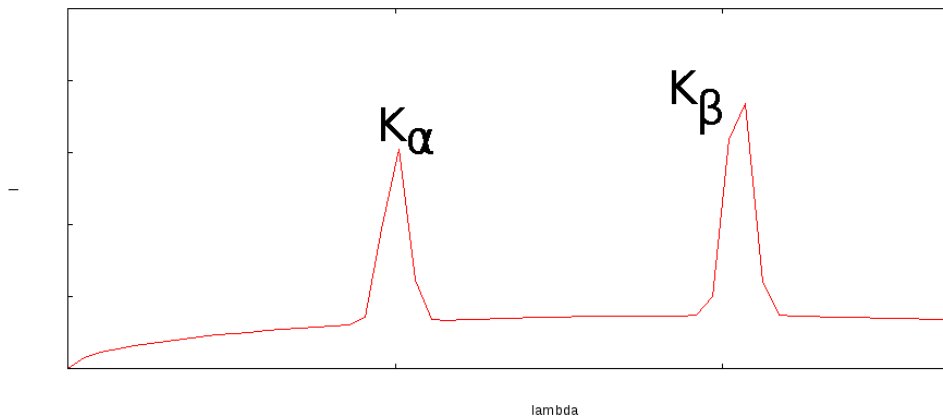
z.B. bcc Gitter mit $\vec{r}_1 = (000)$; $\vec{r}_2 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $f_1 = f_2$

$$S_{hkl} = f_1 \left[1 + e^{-i\pi(h+k+l)} \right] = \begin{cases} 2f_1, & (h+k+l) \text{ gerade} \\ 0, & (h+k+l) \text{ ungerade} \end{cases}$$

3.8 Methoden der Strukturanalyse

$\lambda \leq 2d$; $\lambda \approx 1\text{\AA}$

Röntgenstrahlen Quellen sind Röntgenröhre oder Synchrotronstrahlung (e^- auf Kreisbahnen ANKA, KIT)



$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \lambda \approx 1\text{\AA}, E \approx 10\text{eV}$$

1) Röntgenstrahlen:

- Streuung an Elektronen
- Formfaktor $f_{\alpha} \approx Z(\text{Atomzahl})$; $I \approx Z^2$
- leichte Elemente schwer nachweisbar

2) Neutronen Spin $\frac{1}{2}$ $E = \frac{p^2}{2m_N} = \frac{h^2}{2m_N\lambda^2} \approx 100\text{meV}$

- Streuung an Kernen über starke Wechselwirkung (WW)
- Elektronen in der Hülle mag. Moment tragen

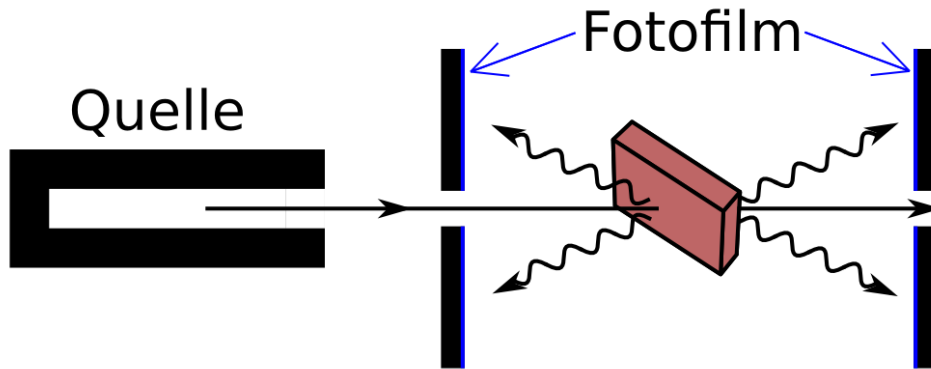
Quellen: Forschungsreaktoren (Jülich, grenoble,...)

3) Elektronen $E = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{h^2}{2m_e\lambda^2} \approx 100\text{eV}$

- Coulomb WW mit Elektronen und Kernen
- sehr geringe Eindringtiefe
- Oberflächenphysik LEED-Methode (low energy electron diffraction)
- TEM = Transmissionselektronenmikroskopie; dünne Schichten

3.9 Experimentelle Beugungsverfahren

- Laue-Verfahren kontinuierliches (λ) Spektrum, Einkristall

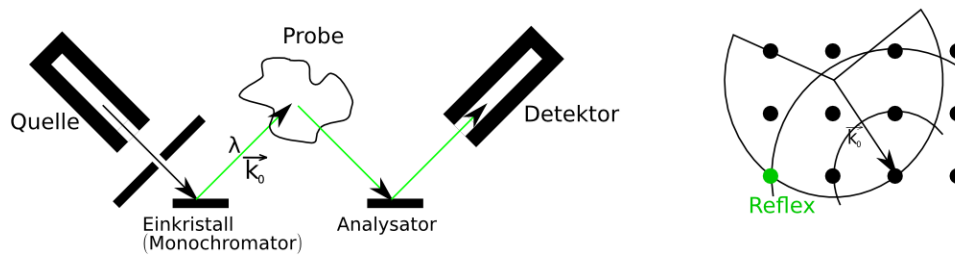


- Ewald-Kugel hat “dicke Haut”
- viele Reflexe gleichzeitig

Anwendungen:

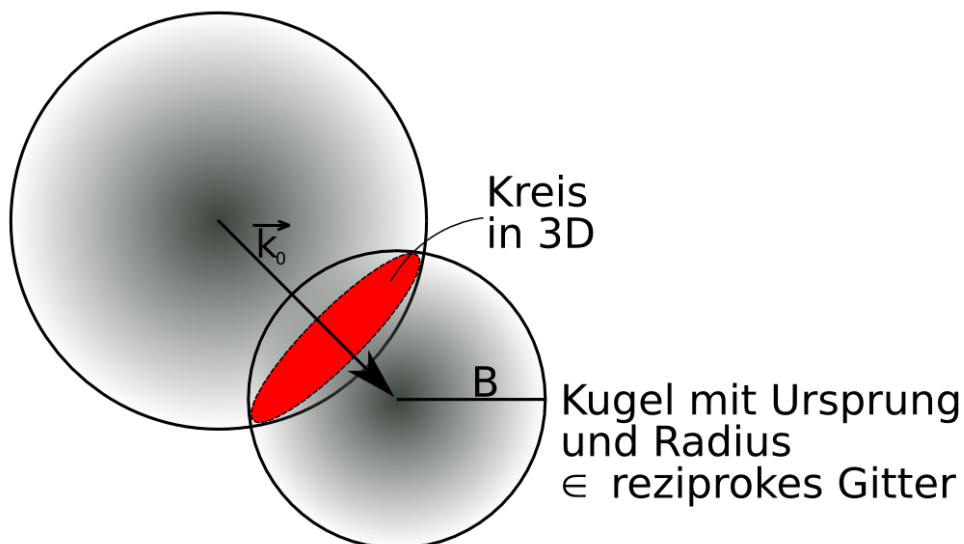
- Orientierung der Symmetrieachse
- Ist die Probe wirklich ein Einkristall

- Drehkristallverfahren: monochromatische Strahlung, und Kristall ist gedreht



Einkristall ermöglicht die Drehung von \vec{k}_0

- Debye-Scherrer-Verfahren: monochromatische Strahlung
 - monochromatische Strahlung
 - Pulver oder feinkörniger Pulverkristall



\vec{B} dreht um 4π Raumwinkel $|\vec{B}| \leq 2|\vec{k}_0|$; $\frac{\Delta \vec{k}_0}{\vec{k}_0} \approx 10^{-4}$

pic 5 TODO

- ein bestimmter Reflex in alle Richtungen vorhanden
- Gitterkonstanten-Messung $\frac{\Delta a}{a} \approx 10^{-5}$