

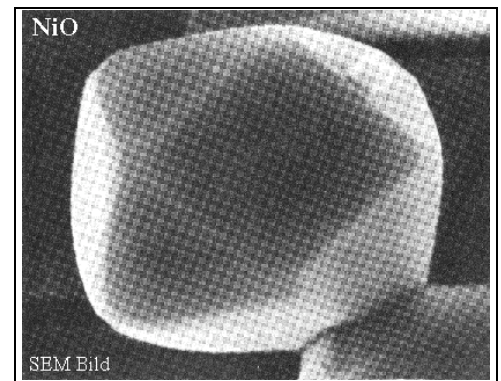
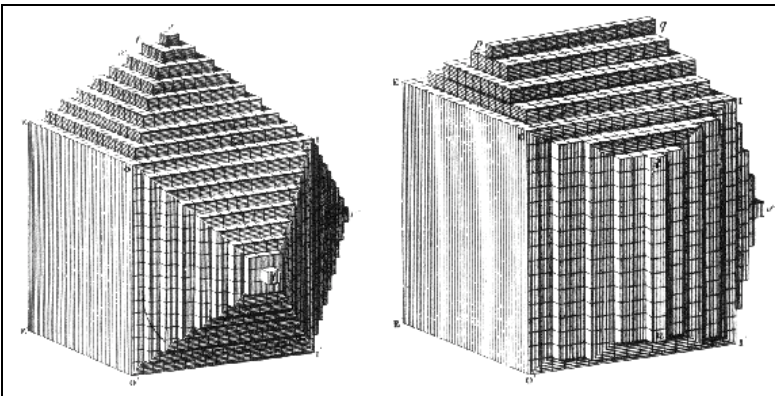
2. Symmetrie und Struktur

2.1. Ordnung in Festkörpern

2.1.1. Atomtheorie

Die griechischen Philosophen stellten als erste die Frage, ob es möglich sei, einen bestimmten Körper beliebig oft zu teilen. Demokrit von Abdera beantwortete diese Frage als erster negativ, in dem er forderte, dass alle Materie aus identischen Teilchen aufgebaut sein sollte, den Atomen. Diese Ansicht wurde dann von Aristoteles widersprochen, und erst im 18. Jh. fanden die aufblühenden Naturwissenschaften wieder Hinweise darauf, dass es doch solche Teilchen geben sollte. Dafür sprachen insbesondere auch Beobachtungen der Kristallographen.

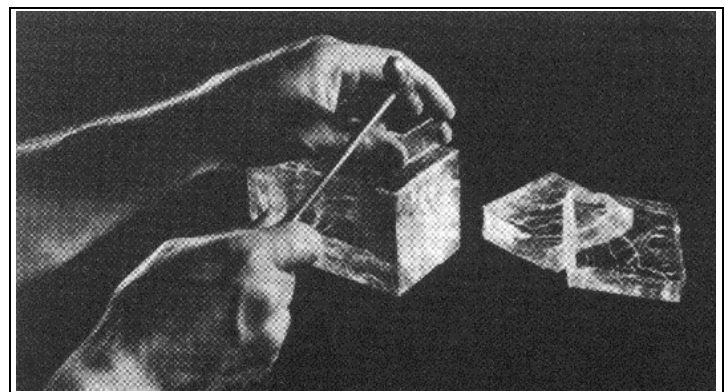
Sie stellten fest, dass Kristalle, wenn sie wachsen oder wenn sie gespalten werden beinahe perfekte Oberflächen bilden, und, dass zwischen verschiedenen solchen Oberflächen nur ganz bestimmte Winkel auftreten.

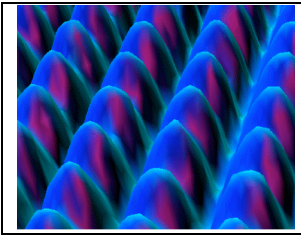


Dieser Befund konnte relativ leicht erklärt werden, wenn man davon ausging, dass diese Kristalle aus einer Vielzahl von identischen Teilchen zusammengesetzt waren (R.J. Haüy, traité de crystallographie, Paris 1801).

Nicht nur beim Kristallwachstum erhält man Kristallflächen mit gleichen Winkeln, man findet auch, dass bestimmte Flächen beim Spalten von Kristallen bevorzugt auftreten.

Die Idee, dass Kristalle aus atomaren Einheiten bestehen, wurde später durch unterschiedliche Methoden betätigt, v.a. natürlich durch Beugungsexperimente (Friedrich, Knipping und Laue, 1912).



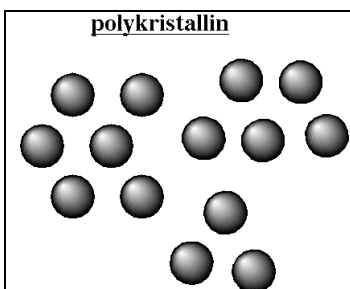
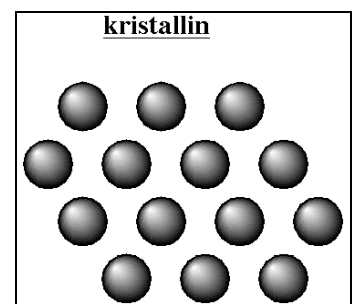


Seit einigen Jahren ist es auch möglich, die atomare Struktur von Festkörpern auch direkt zu beobachten, z.B. mit Hilfe der Tunnelmikroskopie. In diesem Beispiel wurde eine Nickeloberfläche abgebildet. Heute gehen wir deshalb selbstverständlich davon aus, dass Festkörper aus Atomen oder Molekülen aufgebaut sind.

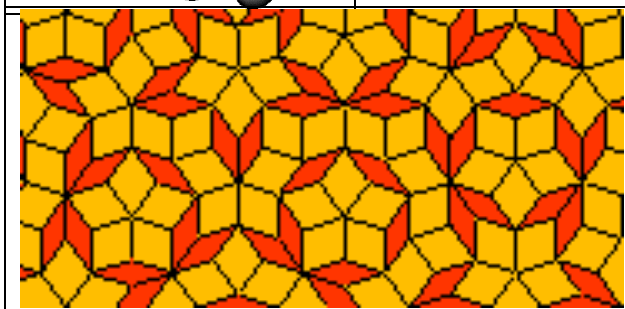
2.1.2. Langreichweitige Ordnung

Die Atome oder Moleküle können auf unterschiedliche Weise im Festkörper angeordnet sein. Man kann sie insbesondere auf Grund des Grades an Ordnung auf unterschiedlichen Längenskalen klassifizieren.

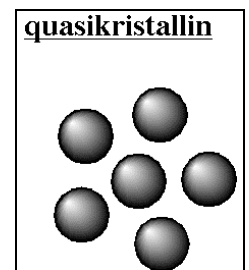
kristallin: periodische, langreichweitige Ordnung. Dieses Idealbild ist Ausgangspunkt der meisten Theorien im Bereich der Festkörperphysik.



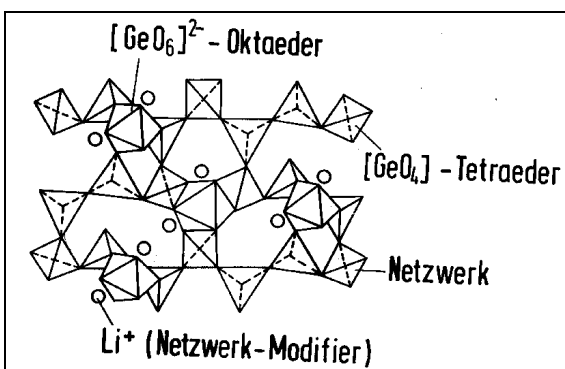
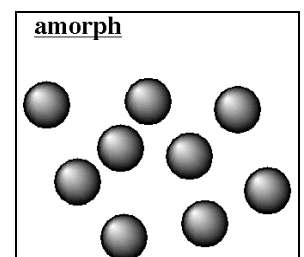
polykristallin: Auf kurzen Längenskalen sind diese Systeme kristallin. Der makroskopische Körper umfasst jedoch viele einzelne Kristalle.



quasikristallin: Quasikristalle weisen langreichweitige Ordnung auf, sind aber nicht periodisch. Sie besitzen 5- oder 10-zählige Symmetrie.



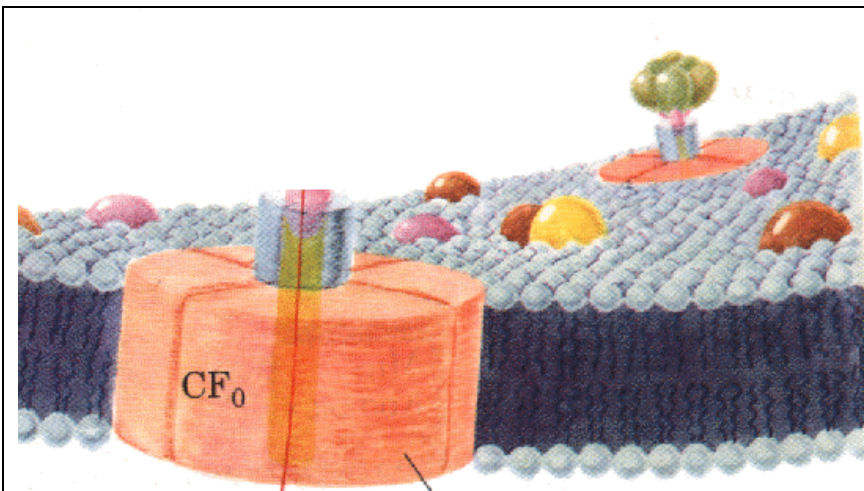
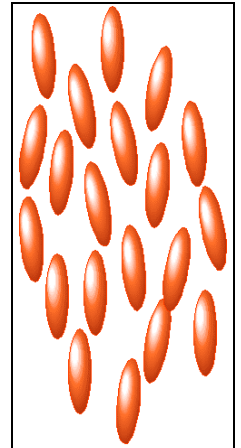
amorph: In amorphen Materialien ist die direkte Umgebung eines Atoms oder Moleküls relativ gut (aber nicht perfekt) definiert.



Auf einer Skala von typischerweise einigen Nanometern nimmt der Grad der Ordnung ab und auf einer Skala von mehr als 10 Nanometern sind amorphe Materialien homogen und isotrop. Zu den amorphen Materialien gehören v.a. Gläser und Polymere, darunter auch viele biologische Materialien. Viele Eigenschaften von amorphen Materialien hängen stark von ihrer Herstellung ab. So kann man Gläser als „unterkühlte Flüssigkeiten, welche zu kalt sind zum einfrieren“ betrachten: ihre Viskosität ist zu hoch als, dass sie in den energetisch tiefer liegenden kristallinen Zustand übergehen könnten. Diese Abhängigkeit von der Herstellung ist ein wichtiger Grund dafür, dass z.B. die Herstellung von Gläsern lange Zeit mehr eine Kunst als eine Wissenschaft war.

flüssigkristallin: Flüssigkristalline Materialien zeigen langreichweitige Ordnung, wobei z.B. nur die Orientierung der Moleküle diese Ordnung zeigen kann, oder die Position in einer Dimension. Sie besitzen jedoch im Gegensatz zu Festkörpern keine Formbeständigkeit, d.h. ihr Schermodul verschwindet. Ihre Position besitzt auch keine Fernordnung (außer in maximal einer Dimension).

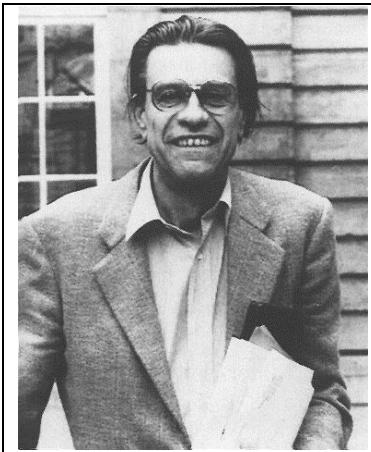
Flüssigkristalle haben inzwischen in verschiedenen Bereichen eine wichtige Rolle erhalten, nicht nur in Anzeigen, sondern auch in Polymeren.



Flüssigkristalle spielen auch in der Biologie eine wichtige Rolle: Membranen von Zellen sind flüssigkristallin, d.h. die Moleküle sind im Mittel alle gleich ausgerichtet und befinden sich in einer Ebene. Diese Ebene ist jedoch leicht verformbar, da die Moleküle in der Ebene frei beweglich sind. Diese Membranen werden primär aus fettsäure-ähnlichen Molekülen gebildet, ähnlich wie Seifen-

schaum. Darin eingelagert „schwimmen“ eingelagert Proteine.

Die Physik hat sich in der zweiten Hälfte des 20. JH vor allem mit der Untersuchung perfekter Kristalle beschäftigt, wobei Defekte und Verunreinigungen als Störungen betrachtet wurden. Dieses Vorgehen hat enorme Erfolge gebracht und z.B. die Grundlage für die Halbleiterindustrie gelegt. In den 80er und 90er Jahren haben dann einige Physiker auch entdeckt, dass die Physik auch zur Untersuchung von amorphen Systemen einiges beitragen kann.



The Nobel Prize in Physics 1991

"for discovering that methods developed for studying order phenomena in simple systems can be generalized to more complex forms of matter, in particular to liquid crystals and polymers"

Ein wichtiger Schritt war hier die Verleihung des Nobelpreises 1991 an Pierre Gilles de Gennes. Die Untersuchung von Materialien ohne langreichweitige Ordnung dürfte in Zukunft eine zunehmend wichtige Rolle spielen, da Polymere und Gläser (z.B. metallische Gläser, amorphes Silizium) auch industriell zunehmend wichtiger werden. In dieser Vorlesung werden wir aber voraussichtlich darauf verzichten und uns auf Systeme mit Translationssymmetrie beschränken. Der Grund dafür ist einerseits unser Curriculum, andererseits auch die Tatsache, dass die Beschreibung von amorphen Systemen noch nicht so weit ist, dass sie sich für einen Einführungskurs gut eignet.

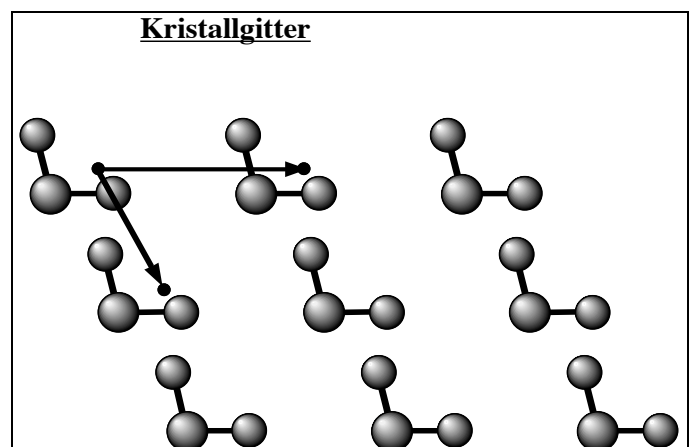
2.1.3. Translationssymmetrie

Wie bereits erwähnt betrachtet man in der Festkörperphysik zunächst ideale Kristalle. Darunter stellt man sich einen unendlich ausgedehnten Körper mit periodisch wiederholten Einheiten vor. Es soll hier aber klar gemacht werden, dass solche Körper in der Natur nicht existieren, und zwar aus 2 Gründen:

- Bei endlicher Temperatur ist ein System ohne Fehler, welches damit perfekt geordnet wäre und Entropie null hätte, thermodynamisch instabil.
- Ein idealer Kristall ist immer unendlich ausgedehnt, da eine Oberfläche einen Bruch der Symmetrie bewirkt.

Diese Grundannahme bedeutet auch, dass Oberflächeneffekte (in dieser Näherung) nicht berücksichtigt werden.

Die Wiederholung der Grundeinheit erfolgt so, dass die resultierende Anordnung Translationssymmetrie zeigt. Das bedeutet, dass es möglich ist, diese Anordnung um einen bestimmten Betrag zu verschieben, und dadurch das System in ein ununterscheidbares System überzuführen. In der Figur sind zwei solche Möglichkeiten dargestellt. Es gibt aber eine unendliche Zahl von Translationen, welche diese Bedingung erfüllen. Es ist allerdings

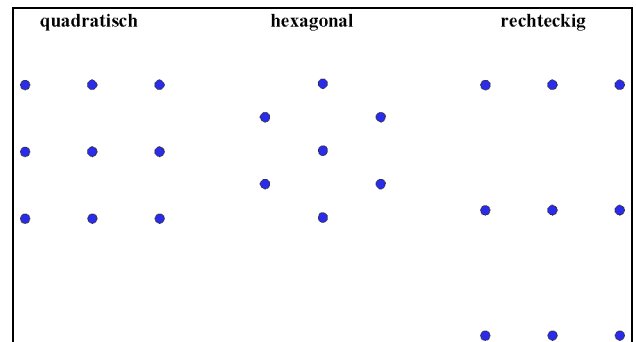


nicht nötig, diese Operationen einzeln aufzuzählen, man kann sie nach einer einfachen Formel zusammenfassen. Man benötigt für jede Dimension einen Basis-Translationsvektor, welchen wir als \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 bezeichnen. Eine allgemeine Translation in drei Dimensionen wird dann definiert als die Operation

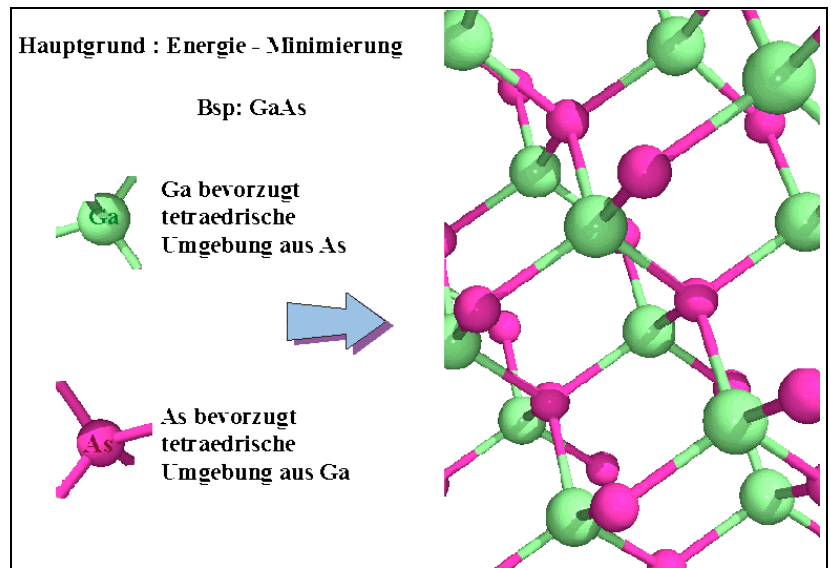
$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 = \vec{r} + \vec{T}$$

wobei die Indices u_i beliebige ganze Zahlen darstellen. Diese Beziehung gilt für jeden Punkt des Kristalls, nicht nur für die Position der Atome. Die Gesamtheit der Translationen \vec{T} definiert das Raumgitter oder Bravais-Gitter.

Je nach relativer Länge und Orientierung der erzeugenden Translationsvektoren unterscheidet man verschiedene Arten von Translationsgittern. In zwei Dimensionen kann man quadratisch (Vektoren senkrecht aufeinander, gleich lang), hexagonal (gleich lang, Winkel 60, resp, 120 Grad), und rechteckig (senkrecht aufeinander unterscheiden).



Die Tatsache, dass die meisten Festkörper, welche aus wenigen Bauelementen zusammengesetzt sind, in periodischen Strukturen erstarren lässt sich leicht als eine Konsequenz der Energieminimierung verstehen: Wenn ein Atom, Ion oder Molekül in einer bestimmten Umgebung die geringste Energie besitzt, so muss dies auch für alle anderen Atome, Ionen oder Moleküle der gleichen Art gelten. Die Nachbarschaft aller gleichartigen Atome sollte also die gleiche sein. Dies ist aber identisch mit der Aussage, dass man die Nachbarschaft eines Atoms auf die Umgebung eines anderen abbilden kann.

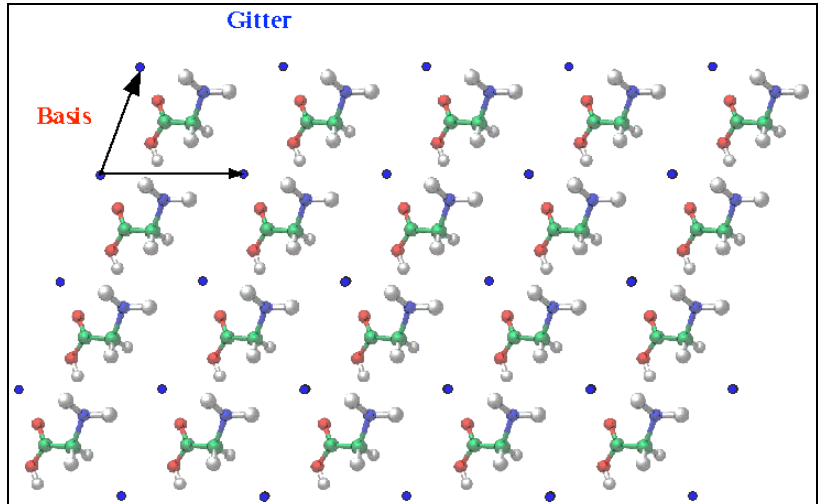
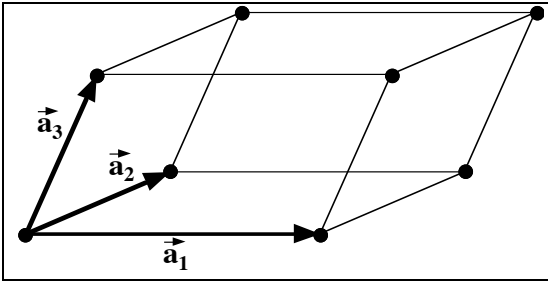


2.1.4. Einheitszelle

Um eine Kristallstruktur zu definieren braucht man offensichtlich zusätzliche Information. Das Gitter sagt, auf welche Art die Bausteine aneinander gefügt werden müssen. Wir

brauchen aber noch die Kenntnis der Bausteine. Diese werden als Einheitszelle bezeichnet, die darin enthaltenen Atome bilden die Basis.

Wird die Basis jeweils um einen Translationsvektor des Gitters verschoben, so erhält man den gesamten Kristall. In der Figur ist das für den zweidimensionalen Fall dargestellt.



Die Einheitszellen können auf beliebige Weise definiert werden, so lange sie unter den Translationen des Gitters den Kristall vollständig füllen. Eine nahe liegende Möglichkeit zur Definition der Einheitszelle ist deshalb die Menge aller Punkte, welche durch

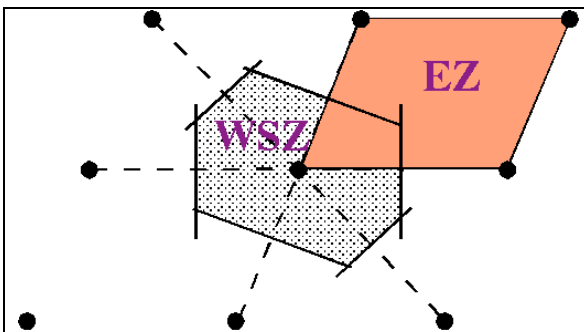
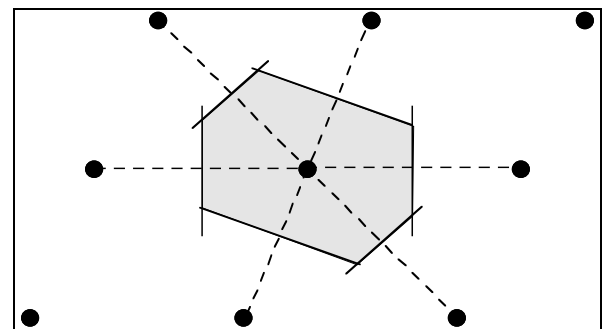
$$\vec{r} = x_1 \vec{a}_1 + x_2 \vec{a}_2 + x_3 \vec{a}_3 \quad 0 \leq x_i \leq 1$$

bestimmt wird. Das Volumen der Zelle kann mit Hilfe der Vektoralgebra bestimmt werden:

$$V = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|$$

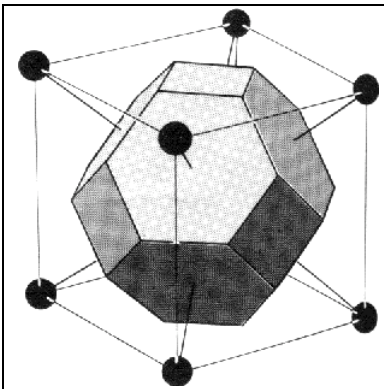
Eine andere Methode zur Konstruktion einer Einheitszelle ist die von Wigner und Seitz.

Dazu zieht man von einem Gitterpunkt Verbindungslinien zu allen Nachbarn und fällt darauf die mittelhäufige Ebene. Die Kombination dieser Linien begrenzt die Wigner-Seitz Zelle.

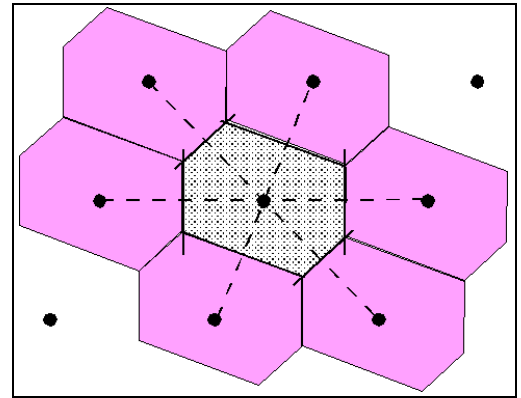


Bei der Wigner-Seitz Zelle befindet sich der Gitterpunkt im Zentrum der Einheitszelle, im Gegensatz zur konventionellen Wahl, wo die Punkte sich auf den Ecken befinden und die Form eine andere ist.

Auch mit der Wigner-Seitz Einheitszelle kann man jedoch den Raum füllen.

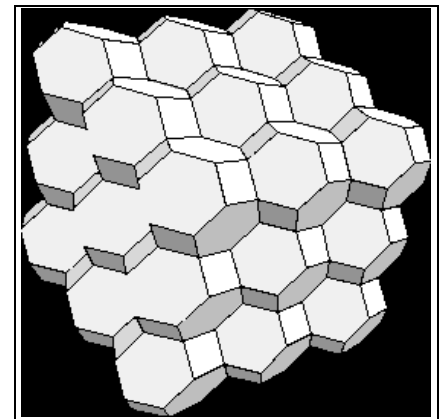


Ähnlich kann man das Wigner-Seitz Verfahren in 3 Dimensionen anwenden. Man fällt hier jeweils die mittelhäufigere Ebene. In diesem Beispiel wurde die Konstruktion auf ein raumzentriertes Gitter angewendet. Das Zentrum der Einheitszelle ist im Zentrum eines Würfels, die nächsten Nachbarn sitzen an den Ecken des Würfels.



Auch diese Einheitszelle füllt den gesamten Raum wenn sie durch die Gitteroperationen verschoben wird.

Die Einheitszelle enthält im allgemeinen mehrere Atome, auch bei primitiven Gittern. Einatomige Einheitszellen kommen nur bei Kristallen vor, welche aus einer einzigen Atomsorte bestehen, und auch dann nur wenn sämtliche Atome durch Translationen ineinander übergeführt werden können.



2.1.5. Rotationssymmetrie

Kristallgitter können nicht nur durch Translationen in sich selbst übergeführt werden, sondern auch durch andere Symmetrieeoperationen, insbesondere Drehungen und Spiegelungen.

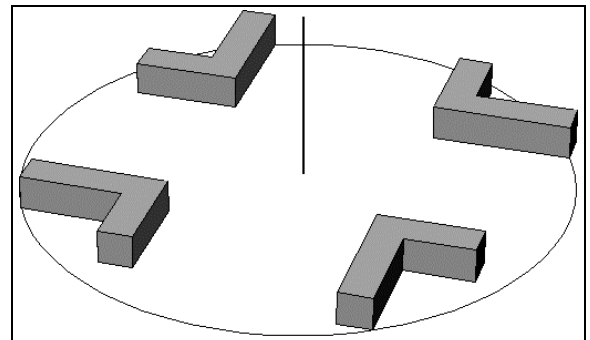
Wir betrachten zunächst den Effekt solcher Operationen auf einzelne Elemente. Man unterscheidet die folgenden **Symmetrieelemente**:

- Drehachsen C_i oder A_i
- Inversion I oder i : $\vec{r} \Rightarrow -\vec{r}$.
- Spiegelebene: Invertiert die Komponente senkrecht zur Ebene, z.B. $(x, y, z) \Rightarrow (-x, y, z)$
- Drehinversionsachsen S_i oder I_i

Inversionszentrum und Spiegelebene ändern die Händigkeit eines Objektes, sie führen also eine linke Hand in eine rechte Hand über. Kristalle mit intrinsischer Händigkeit können

somit keines dieser Symmetrieelemente enthalten. Ein Kristall, welcher Moleküle mit entgegengesetzter Händigkeit enthält kann hingegen Spiegelebenen enthalten, welche die eine Form in die andere überführen.

In diesem Beispiel existiert eine vierzählige Rotationsachse, welche die vier L-förmigen Objekte ineinander überführt. Allgemein entspricht eine n-zählige Rotationsachse einer Symmetrieachse, welche Drehungen um ganzzahlige Vielfache von $2\pi/n$ bewirkt.



Meistens treten diese Elemente nicht einzeln auf, sondern in Kombinationen. In diesem Beispiel existiert auch eine Spiegelebene, welche senkrecht zur Rotationsachse liegt und durch die vier Elemente läuft. Wären die beiden Schenkel dieser Elemente gleich lang, so würden außerdem vier zweizählige Rotationsachsen existieren, welche in der Ebene liegen würden.

Es sind nicht beliebige Kombinationen von Symmetrieelementen möglich, da die Symmetrieelemente selber unter den Symmetrieeoperationen der übrigen Elemente auch erhalten bleiben müssen. So können einzelne Symmetrieachsen nur senkrecht zueinander oder in einer Ebene liegen. Zwei Symmetrieebenen können nur senkrecht zueinander stehen, aber drei Ebenen können einen Winkel von jeweils 60° untereinander einschließen. Außerdem erzeugt die Kombination von zwei Elementen häufig ein drittes Element. So erzeugen zwei Symmetrieebenen die senkrecht aufeinander stehen eine zweizählige Drehachse in ihrer Schnittgeraden. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Punktsymmetrie Operationen und Translationen ist, dass bei den Punktsymmetrien mindestens ein Punkt fix bleibt.

2.1.6. Gruppen

Im mathematischen Sinn bildet die Menge der Symmetrieeoperationen, welche ein Objekt invariant lässt, eine Gruppe. Allgemein ist in der Mathematik eine Gruppe definiert als eine nicht leere Menge $G = \{A_i\}$ von Objekten A_i und einer binären Operation \cdot zwischen den Objekten welche folgende Eigenschaften erfüllt:

- Das Resultat einer Operation $A_i \cdot A_j = A_k$ ist selber ein Mitglied der Gruppe.
- Es existiert eine Einheit e mit der Eigenschaft $e \cdot A_i = A_i \cdot e = A_i$ für alle A_i .
- Es existiert zu jedem Element ein inverses Element A_i^{-1} mit $A_i \cdot A_i^{-1} = A_i^{-1} \cdot A_i = e$.

Die verschiedenen Kombinationen von Symmetrieelementen werden als **Symmetriegruppen** bezeichnet. Dabei handelt es sich um Gruppen im mathematischen Sinn, d.h. jede Kombination von zwei Symmetrieelementen der Gruppe erzeugt wieder ein Element der Gruppe, es existiert eine Einheit, sowie die Inverse. Die verschiedenen Gruppen werden nach zwei verschiedenen Systemen klassiert. Es existieren einerseits die sog. Schönflies-Symbole, andererseits die Klassifikation nach Hermann-Mauguin, welche auch als international bezeichnet wird.

Die Punktsymmetrieeoperationen werden nach Schönflies wie folgt bezeichnet:

C_j ($j=2, 3, 4, 6$) j -fache Rotationsachse

C_i Inversionszentrum

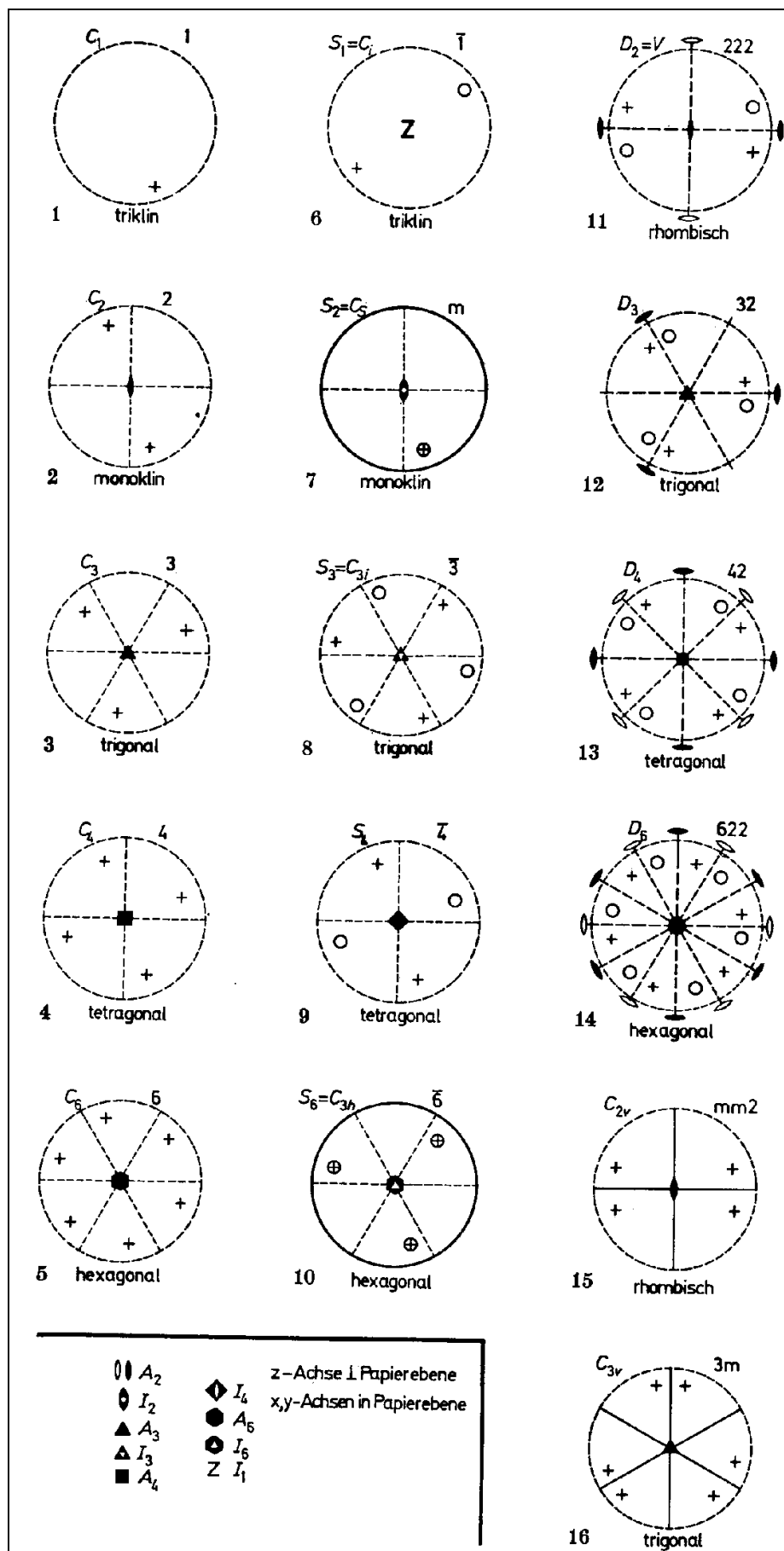
C_s Spiegelebene

S_j j -fache Dreh-Inversionsachse

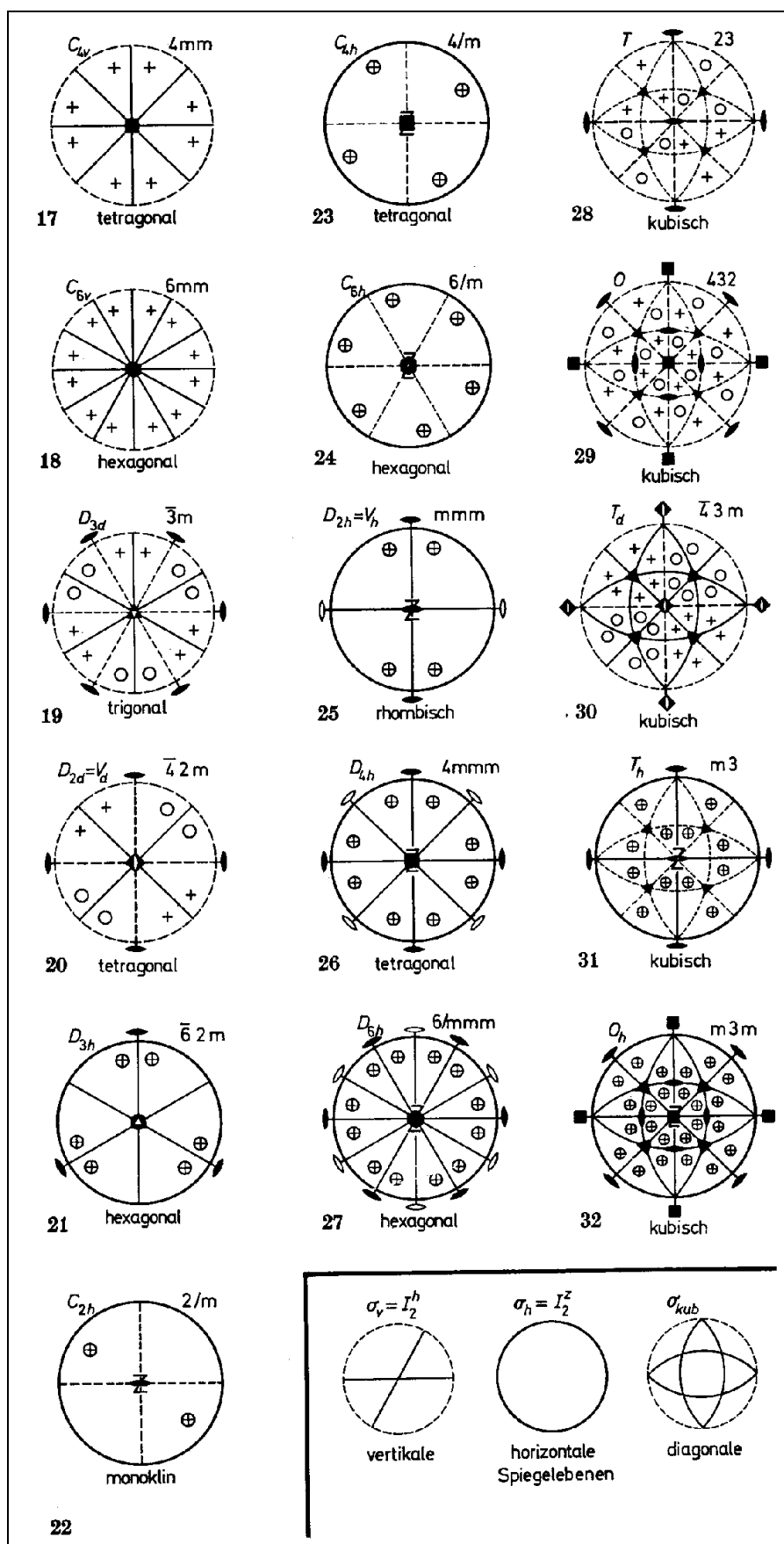
D_j j - 2fache Rotationsachsen senkrecht zu einer j -fachen Rotationsachse

T 4 3fache und 3 2fache Rotationsachsen in einem Tetraeder

O 4 3fache und 3 4fache Rotationsachsen in einem Oktaeder



taeder

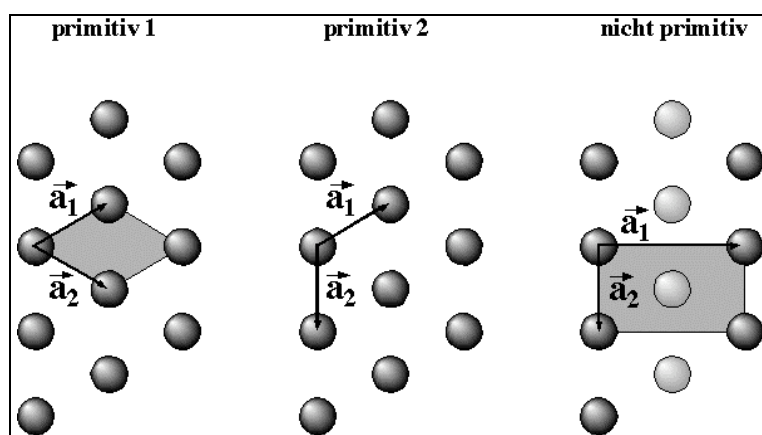


2.2. Ideale Kristalle

2.2.1. Primitive und nicht-primitive Gitter

Die Menge der Translationsvektoren ergibt das Gitter. Da sie die Symmetrieeoperationen zusammenfassen sind Kristallgitter ein wichtiges Hilfsmittel zur Charakterisierung von Kristallen. Das bedeutet aber nicht, dass ein gegebener Kristall eindeutig zu einem bestimmten Gitter zugeordnet werden kann. Häufig gibt es verschiedene Möglichkeiten, ein Gitter zu spezifizieren. Eine gegebene Anordnung von Atomen oder Molekülen kann auf unterschiedliche Weise in eine Einheitszelle und ein Gitter zerlegt werden.

In der Figur ist eine Anordnung von Atomen aufgezeichnet, die in der Natur relativ häufig vorkommt. Offensichtlich gibt es mehrere verschiedene Möglichkeiten, die Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 zu definieren. Die ersten beiden Möglichkeiten sind hierbei gleichwertig. Die dritte hingegen unterscheidet sich dadurch, dass es mit den hierdurch definierten Translationen nicht möglich ist, die dunklen Atome auf die Positionen der hellen zu bringen. Dementsprechend enthält die dritte Elementarzelle zwei Atome, während bei den ersten beiden Varianten die Elementarzelle jeweils nur ein Atom enthält. Man bezeichnet die ersten beiden Gitter als primitiv, das dritte als nicht primitiv.



Bei der Ermittlung der Anzahl Atome pro Elementarzelle muss berücksichtigt werden, dass die Atome am Rand der Zelle zu mehreren Zellen beitragen, aber nur einmal gerechnet werden dürfen. Man hat die Wahl, entweder die Elementarzelle leicht zu verschieben, so dass alle Atome nur in einer Zelle liegen, oder man zählt bei einem Atom, welches zu n Zellen beiträgt, jeweils nur $1/n$. Offenbar entspricht bei einem Atom in der Seitenfläche $n = 2$, auf einer Kante $n=3$ oder 4 , und auf der Ecke eines Würfels $n = 8$.

Die Symmetrie eines Kristalls ergibt sich nun durch die Kombination der Punktsymmetriegruppen, angewendet auf die Einheitszelle, mit der Translationsgruppe des Gitters. Nicht alle möglichen Punktsymmetriegruppen sind aber mit periodischen Gittern verträglich. Insgesamt gibt es 32 Punktsymmetrieklassen, die auch in periodischen Systemen vorkommen können. Diese enthalten Spiegelebenen, sowie Rotationsachsen mit 2, 3, 4- und 6 zähliger Symmetrie. Fünf- oder zehnzählige Achsen sind nur möglich, wenn das Gitter nicht räumlich periodisch ist.

Bei allen Symmetrieeoperationen bleibt eine Menge von Gitterpunkten fest, nämlich die Punkte, welche auf das Symmetrieelement fallen.

Tabelle 3.1. Die 32 Punktsymmetrieklassen, geordnet nach den erzeugenden Symmetrieelementen

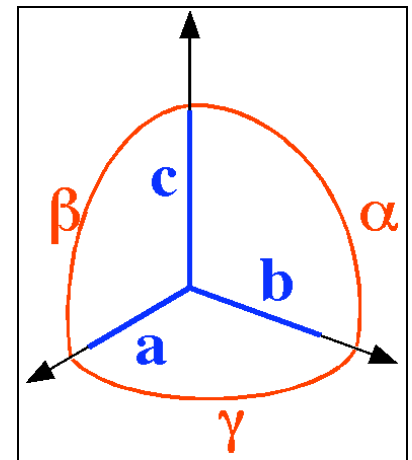
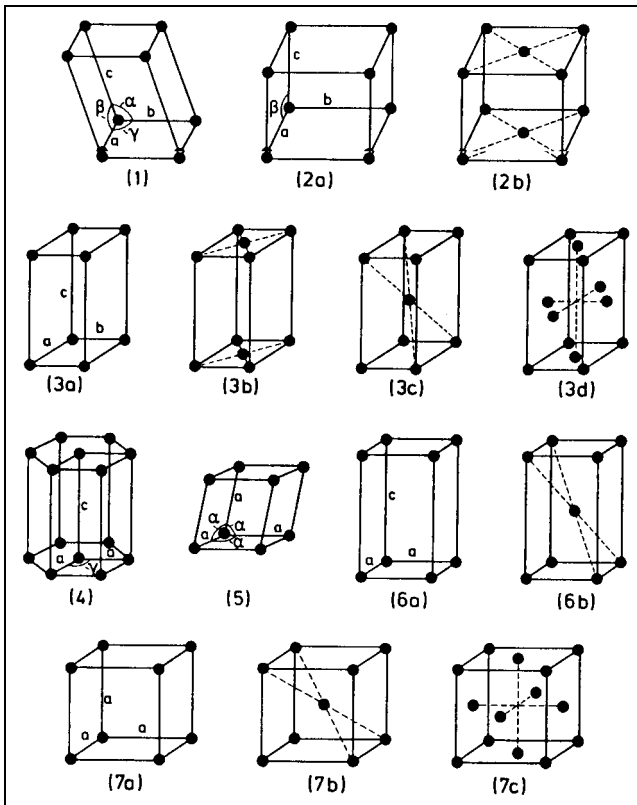
Nr.	Symbol nach		Erzeugende Symmetrieelemente unter Verwendung von		Ω	Kristallsystem (Ziffer 3.3)
	Schönflies	Hermann-Mauguin	Inversionsachsen	Spiegelebenen		
1	C_1	1	A_1^z		1	triklin
2	C_2	2	A_2^z		2	monoklin
3	C_3	3	A_3^z		3	trigonal
4	C_4	4	A_4^z		4	tetragonal
5	C_6	6	A_6^z		6	hexagonal
6	$S_1 \equiv C_i$	$\bar{1}$	$I_1^z \equiv Z$		2	triklin
7	$S_2 \equiv C_s$	m	I_2^z	σ_z	2	monoklin
8	$S_3 \equiv C_{3i}$	$\bar{3}$	$I_3^z \equiv A_3^z + Z$		6	trigonal
9	S_4	$\bar{4}$	I_4^z		4	tetragonal
10	$S_6 \equiv C_{3h}$	$\bar{6}$	I_6^z	$A_3^z + \sigma^z$	6	hexagonal
11	$D_2 \equiv V$	222	$A_2^z + A_2^y$		4	orthorhomb.
12	D_3	32	$A_3^z + A_2^y$		6	trigonal
13	D_4	42	$A_4^z + A_2^y$		8	tetragonal
14	D_6	622	$A_6^z + A_2^y$		12	hexagonal
15	C_{2v}	$m m 2$	$A_2^z + I_2^y$	$A_2^z + \sigma_v$	4	orthorhomb.
16	C_{3v}	$3 m$	$A_3^z + I_2^y$	$A_2^z + \sigma_v$	6	trigonal
17	C_{4v}	$4 m m$	$A_4^z + I_2^y$	$A_4^z + \sigma_v$	8	tetragonal
18	C_{6v}	$6 m m$	$A_6^z + I_2^y$	$A_6^z + \sigma_v$	12	hexagonal
19	D_{3d}	$\bar{3} m$	$I_3^z + A_2^y \equiv A_3^z + A_2^y + Z$		12	trigonal
20	$D_{2d} \equiv V_d$	$\bar{4} 2 m$	$I_4^z + A_2^y$		8	tetragonal
21	D_{3h}	$\bar{6} 2 m$	$I_6^z + A_2^y \equiv I_6^z + I_2^y$		12	hexagonal
22	C_{2h}	$2/m$	$A_2^z + Z$	$A_2^z + \sigma_z$	4	monoklin
23	C_{4h}	$4/m$	$A_4^z + Z$	$A_4^z + \sigma_z$	8	tetragonal
24	C_{6h}	$6/m$	$A_6^z + Z$	$A_6^z + \sigma_z$	12	hexagonal
25	$D_{2h} \equiv V_h$	$m m m$	$A_2^z + A_2^y + Z$		8	orthorhomb.
26	D_{4h}	$4 m m m$	$A_4^z + A_2^y + Z$		16	tetragonal
27	D_{6h}	$6/m m m$	$A_6^z + A_2^y + Z$		24	hexagonal
28	T	23	$A_3^{kub} + A_2^z$		12	kubisch
29	O	432	$A_3^{kub} + A_4^z$		24	kubisch
30	T_d	$\bar{4} 3 m$	$A_3^{kub} + I_4^z$		24	kubisch
31	T_h	$m 3$	$A_3^{kub} + A_2^z + Z$		24	kubisch
32	O_h	$m 3 m$	$A_3^{kub} + A_4^z + Z$		48	kubisch

Symbole: A_p^z, A_p^x, A_p^y : p -zählige Deckachsen in z, x, y -Richtung
 I_p^z, I_p^x, I_p^y : p -zählige Inversionsachsen in z, x, y -Richtung
 A_3^{kub} : dreizählige Deckachse in Richtung der Raumdiagonalen
 $Z = i$: Inversionszentrum
 σ_z : Spiegelebene $\perp z$
 σ_v : (vertikale) Spiegelebene durch z
 $1, 2, 3, \dots, p$: p -zählige Deckachse
 $\bar{1}, \bar{2}, \dots, \bar{p}$: p -zählige Inversionsachse
 m : Spiegelebene
 p/m : p -zählige Deckachse und Spiegelebene \perp dazu

Die Tabelle fasst nochmals alle 32 Punktsymmetriegruppen zusammen, welche mit Translationsgittern kompatibel sind. Die Bezeichnungen sind nach Schönflies und nach Hermann-Mauguin angegeben. Jede dieser Punktsymmetriegruppen kann durch ein oder mehrere Symmetrieelemente erzeugt werden, wobei teilweise unterschiedliche Möglichkeiten bestehen, diese Elemente zu wählen. Die Zahl Ω bezeichnet die Anzahl äquivalenter Positionen in allgemeiner Lage.

2.2.2. Kristallsysteme

Die Kombination der Punktsymmetriegruppen mit dem Translationsgitter ergibt insgesamt 230 unterschiedliche *Raumgitter* oder *Raumgruppen*. Diese werden eingeteilt in sieben Kristallsysteme, welche unterschieden werden aufgrund von Bedingungen an die Achsen a, b, c der Einheitszelle, sowie die Winkel α, β, γ .



1) Triklin: $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$: keine Symmetrie

2) Monoklin: $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$:
1 C_2 ; a) primitiv, b) basiszentriert

3) Orthorombisch: $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$:
3 C_2 a) primitiv, b) basiszentriert, c) raumzentriert, d) flächenzentriert

4) Hexagonal: $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$: 1 C_6 primitiv

5) Rhomboedrisch (trigonal): $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ; < 120^\circ$: 1 C_3 primitiv

6) Tetragonal: $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$: 1 C_4 a) primitiv, b) raumzentriert

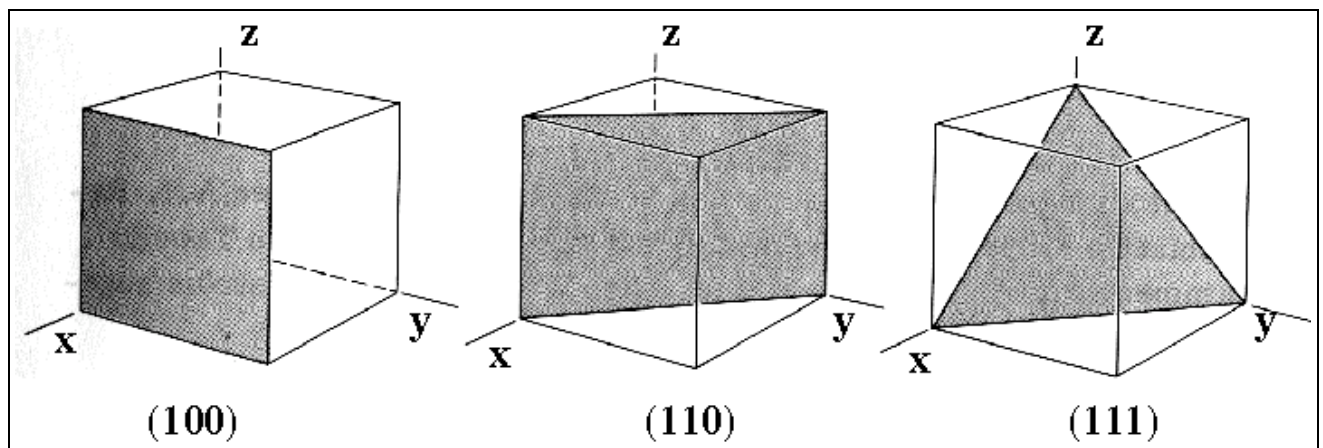
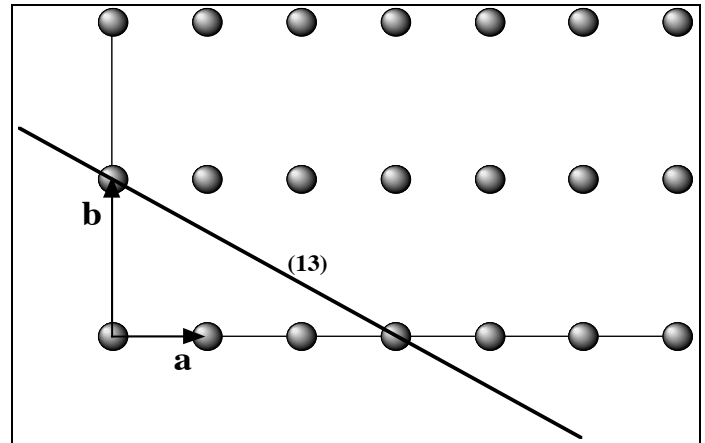
7) Kubisch: $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$: 4 C_3 a) primitiv, b) raumzentriert, c) flächenzentriert

Diese sieben Kristallsysteme werden weiter differenziert in 14 Bravais-Gitter. Zu jedem Kristallsystem gibt es ein primitives Gitter. Beim monoklinen gibt es außerdem ein basiszentriertes, d.h. die Einheitszelle besitzt nicht nur Gitterpunkte an den Ecken, sondern auch im Zentrum der durch a und b aufgespannten Fläche. Dieses Gitter ist also nicht primitiv. Beim orthorombischen gibt es ebenfalls ein basiszentriertes Gitter, sowie zusätzlich ein raumzentriertes (oder innenzentriertes) und ein flächenzentriertes. Beim tetragonalen Gitter gibt es ein raumzentriertes und beim kubischen ein raumzentriertes und ein flächenzentriertes. Ein basiszentriertes oder raumzentriertes Gitter besitzen zwei Gitterpunkte pro Einheitszelle, ein flächenzentriertes Gitter vier.

Natürlich wäre es bei allen nichtprimitiven Gittern ebenfalls möglich, eine andere Einheitszelle zu wählen, sodass das Gitter primitiv würde. Häufig sind aber die Rechnungen einfacher in einem nichtprimitiven Gitter durchzuführen.

2.2.3. Miller Indices

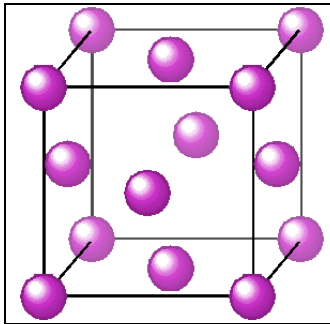
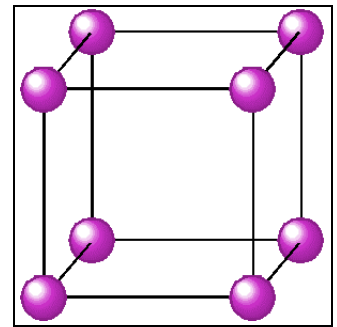
In der Kristallographie spielen die sog. Netzebenen eine große Rolle. Dabei handelt es sich um (gedachte) Ebenen, die mit Atomen besetzt sind. Wie man sich leicht überzeugen kann sind die Atome in einer solchen Ebene ebenfalls periodisch angeordnet, wobei die Periodizität größer sein kann als die Periodizität des Kristalls. Diese Netzebenen können durch jeweils drei ganze Zahlen eindeutig charakterisiert werden. Dafür bestimmt man die Abschnitte, an denen die Ebene die Achsen schneidet. Die Achsenabschnitte werden in Vielfachen der Einheitszelle (also nicht der primitiven Elementarzelle) bestimmt. Im hier gezeigten Beispiel sind dies die Zahlen 3 und 1. Die Miller Indizes erhält man, indem man den Kehrwert der Achsenabschnitte bildet (hier: $1/3$, $1/1$) und das kleinste ganzzahlige Verhältnis bestimmt (hier: 1, 3). Für Achsenabschnitte 6, 2, 3 erhält man somit die Kehrwerte $1/6$, $1/2 = 3/6$, $1/3 = 2/6$ und damit Miller Indices (132). Liegt die Netzebene parallel zu einer Achse, so beträgt der entsprechende Achsenabschnitt unendlich und der Index 0. Negative Achsenabschnitte werden mit einem Querstrich bezeichnet.



Einige Beispiele von Miller Indizes für häufig verwendete Ebenen sind in der Figur zusammengestellt. Jede Netzebene entspricht einer Netzebenenschar, d.h. einer unendlichen Schar von äquivalenten Ebenen, welche parallel zueinander in einem festen Abstand liegen. Diese Netzebenen entsprechen auch möglichen Spaltflächen oder Wachstumsebenen von Kristallen.

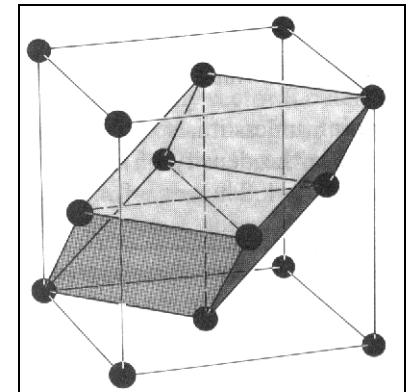
2.2.4. Beispiele

Die vielleicht einfachste Kristallstruktur ist das primitiv kubische Gitter. Die Atome sind in diesem Fall auf den Ecken eines Würfels angeordnet, so dass jede Einheitszelle ein Atom enthält.



In einem flächenzentrierten kubischen Gitter sind drei weitere Atome pro Einheitszelle vorhanden.

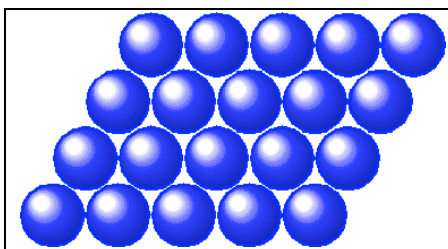
Auch bei einer solchen Struktur kann man eine primitive Einheitszelle wählen. Diese ist dementsprechend 4 mal kleiner als die konventionelle.



Meist sind aufgrund der Symmetrie des Gitters mehrere Netzebenen äquivalent zueinander. Ein einfaches Beispiel sind die Ebenen (100), (010), und (001) des einfach kubischen Gitters. Solche Gruppen von äquivalenten Netzebenen fasst man zusammen, indem man die Indizes in geschweifte Klammern setzt, also z.B. {100}.

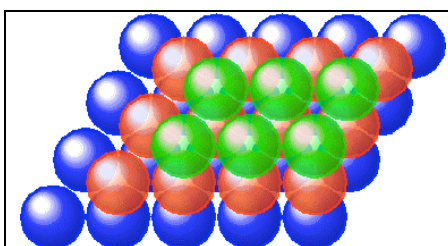
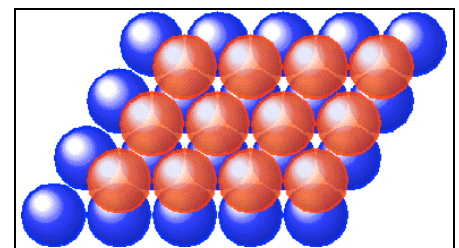
2.2.5. Dichteste Kugelpackung

Die Energie eines Kristalls kann meist optimiert werden wenn die Kugeln möglichst dicht gepackt sind. Es stellt sich somit die Frage, welche Anordnung von Kugeln den Raum optimal füllt. In einer Dimension ist die Antwort einfach: Die Kugeln werden in einer Reihe direkt aneinander gelegt.



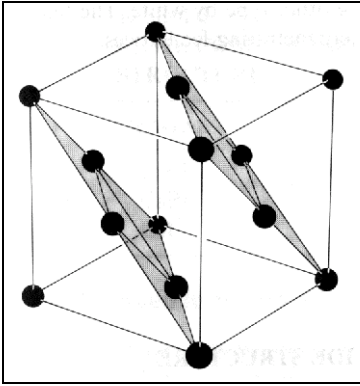
In zwei Dimensionen kann man Reihen von Kugeln jeweils um eine Gitterkonstante verschoben aneinander fügen und erhält eine dichteste Kugelpackung.

Fügt man zwei solcher Schichten aufeinander, so wird der Schichtabstand minimal wenn sich die Kugeln der oberen Lage über einer Lücke der unteren Lage befinden. Fügt man eine dritte Schicht auf diese beiden, so kann dies auf zwei Arten optimiert werden: Man legt die dritte Schicht vertikal über die erste oder

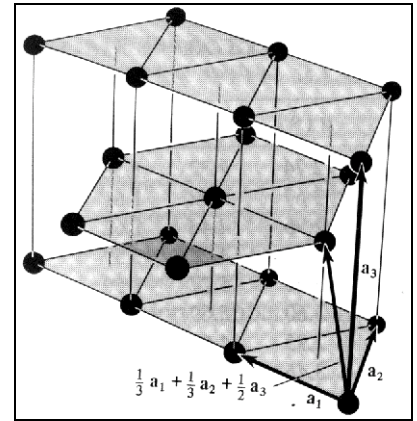


man verschiebt sie nochmals in die gleiche Richtung wie beim ersten Schritt, so dass die dritte über die gemeinsame Lücke der blauen und roten Schicht zu liegen kommt. Die erste Folge wird als ABAB charakterisiert, die zweite als ABCABC. Beide Varianten kommen in der Natur vor.

Die erste Variante wird als hexagonal dichteste Kugelpackung bezeichnet. Die 3zählige Achse (=c-Achse) steht senkrecht auf der Zeichenebene. Dieser Fall wird kurz als hcp (=hexagonal close packed) bezeichnet.

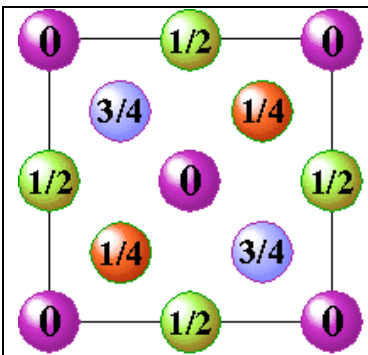


Die zweite Variante entspricht dem flächenzentrierten kubischen Gitter, wobei die Stapelrichtung der Raumdiagonale des Würfels entspricht. Dieser Fall wird kurz als fcc (=face centered cubic) bezeichnet.

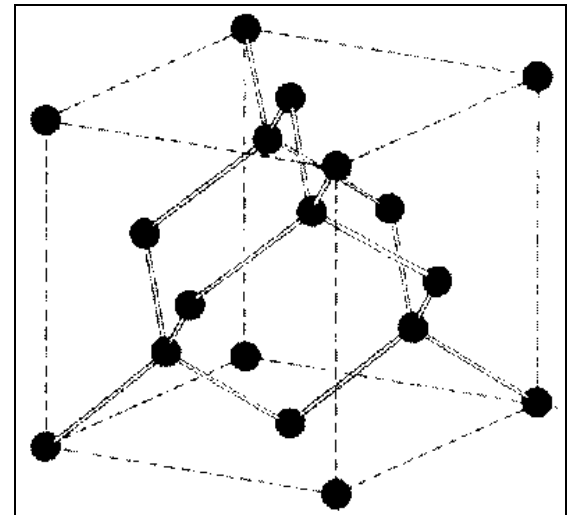


In einem flächenzentrierten kubischen Gitter ist 74% des Raumes gefüllt. In einem innenzentrierten kubischen Gitter (bcc = (body centered cubic)) ist die Raumfüllung 68%, in einem einfachen kubischen Gitter 52%, und in einem Diamantgitter 34%.

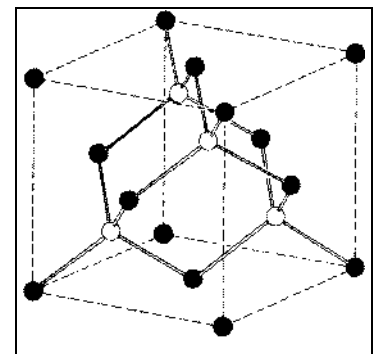
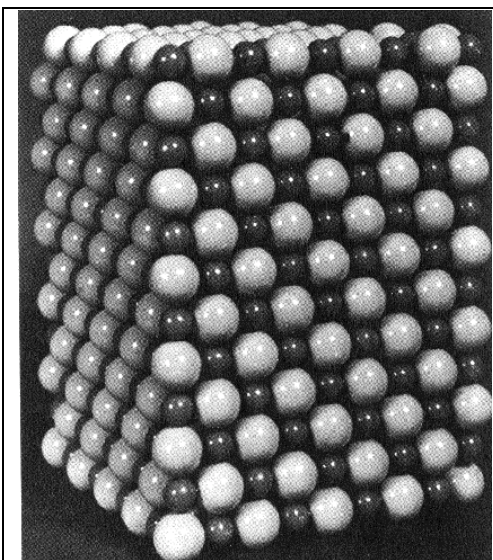
Eine relativ wichtige Struktur ist diejenige des Diamanten.



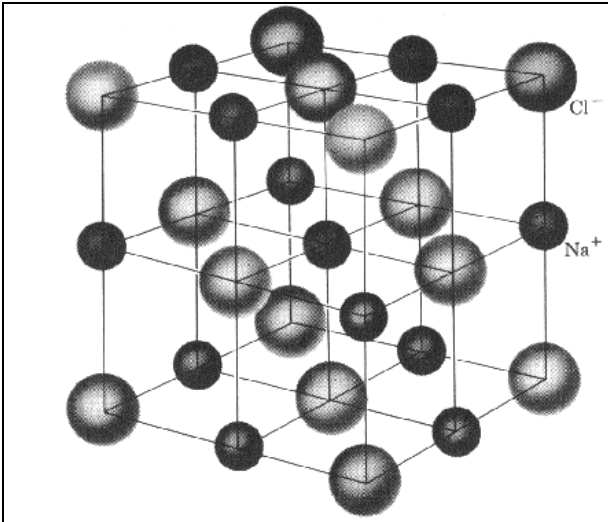
Zusätzlich zu einem flächenzentrierten kubischen Gitter enthält Diamant jeweils ein Atom an der Stelle $(1/4, 1/4, 1/4)$ und den entsprechenden äquivalenten Positionen.



Viele Halbleiter, wie z.B. Si oder GaAs kristallisieren in der Diamantstruktur. Bei den binären Halbleitern werden die Gitterplätze abwechselnd mit Ga oder As belegt.



Kristalle, die aus mehr als einer Atomsorte bestehen, enthalten dementsprechend mehrere Atome pro Einheitszelle. Ein relativ einfaches Beispiel ist NaCl, Kochsalz. Da die Na^+ Ionen kleiner sind als die Cl^- Ionen ist in diesem Fall ein kubisch flächenzentriertes Gitter energetisch am günstigsten.

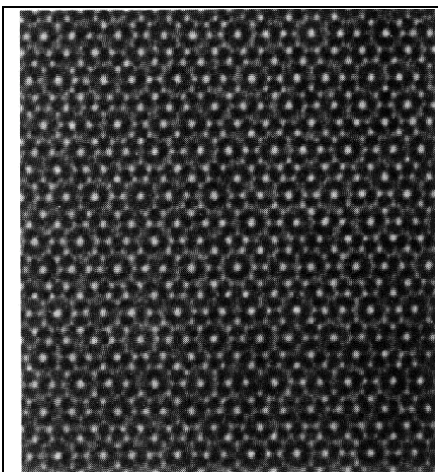


Dies bedeutet, dass in einem Untergitter, welches nur die Cl^- , resp. Na^+ Ionen enthält, jeweils Ecken und Flächenmittelpunkte eines Kubus besetzt sind. Man kann das Gitter aber auch als primitiv kubisches Gitter (mit der halben Gitterkonstante, d.h. $1/8$ Volumen der Einheitszelle) beschreiben, bei dem die Gitterplätze alternierend mit Cl, resp. Na besetzt sind.

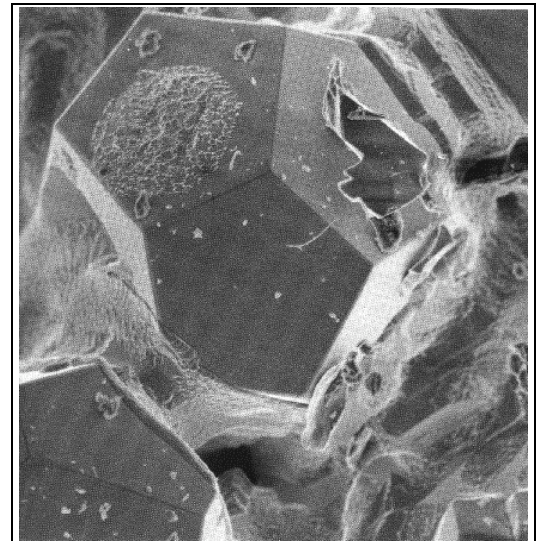
2.2.6. Quasikristalle

Wie bereits erwähnt sind fünfzählige Rotationsachsen in einem System mit Translationssymmetrie nicht möglich. Man hat deshalb lange Zeit geglaubt, dass solche Kristalle nicht existieren würden. Erst 1984 wurden erstmals in Beugungsexperimenten 10-zählige Symmetrieachsen gefunden, und etwas später konnte man diese Symmetrie auch makroskopisch nachweisen.

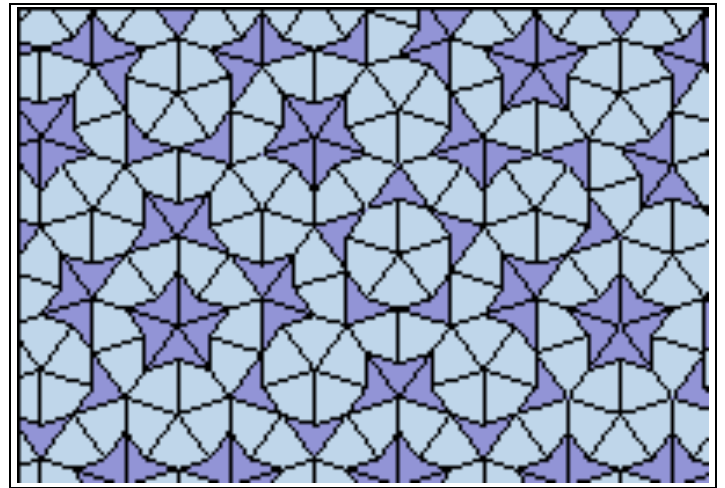
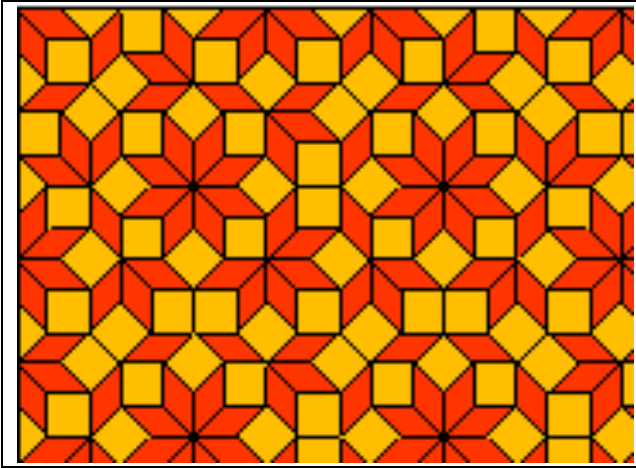
Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie findet man die fünfzählige Symmetrie sowohl in der Morphologie der Kristalle wie auch in der atomaren Struktur.



Die gleiche Symmetrie findet man auch in hochauflösenden Mikroskopie Bildern, welche direkt die atomare Struktur darstellen. Da diese Materialien zwar einen hohen Ordnungsgrad, aber keine Translationssymmetrie aufweisen, werden sie als Quasikristalle bezeichnet.



Die Details dieser Strukturen sind noch nicht in allen Fällen vollständig verstanden. Sie basieren jedoch auf räumlich nichtperiodischen Strukturen.



In zwei Dimensionen können solche Strukturen den Raum vollständig abdecken. Bekannt dafür sind vor allem die Elemente von Penrose.

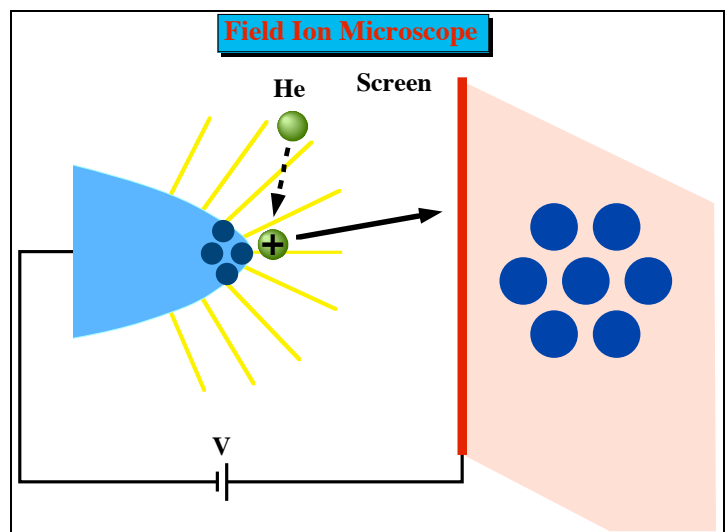
2.3. Strukturbestimmung

2.3.1. Mikroskopie

Die atomare Struktur eines Körpers kann viele seiner Eigenschaften erklären und ist deshalb immer von großem Interesse. Um diese Struktur zu bestimmen benötigt man ein Werkzeug, welches in atomaren Größen arbeiten kann. In erster Linie benutzt man dafür elektromagnetische Wellen mit kurzer Wellenlänge, d.h. Röntgenstrahlen. Auch Materiewellen sind mit Erfolg eingesetzt worden, in erster Linie Elektronen- oder Neutronenstrahlen, aber neuerdings auch Atomstrahlen.

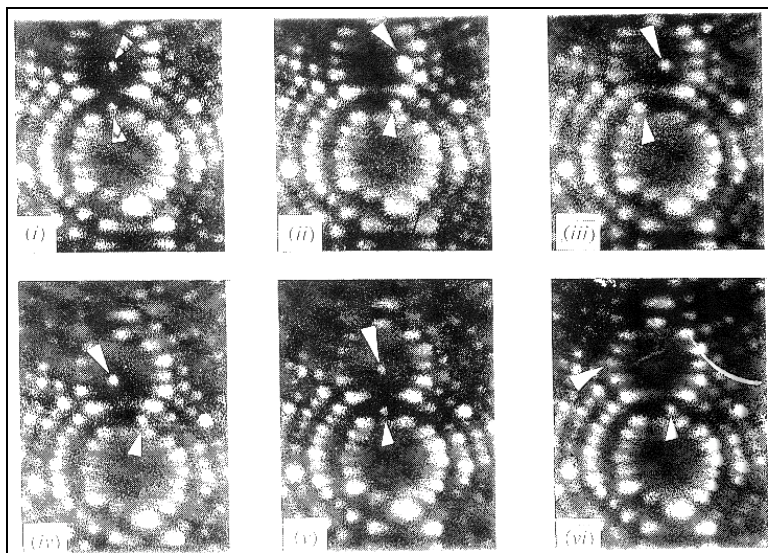
Sonden:
Röntgenstrahlen
Elektronenstrahlen
Neutronen
Atome
Mech. Sonden

Die erste Methode, welche Atome direkt sichtbar machte, war die Feld-Ionen Mikroskopie. Es handelt sich dabei um ein relativ einfaches Gerät: im Wesentlichen benötigt man eine sehr scharfe Spitze, an die man eine positive elektrische Spannung anlegt. Dadurch erhält man an der Spitze ein sehr hohes elektrisches Feld. Außerhalb der Spitze befindet sich mit niedrigem Druck ein Gas, typischerweise Helium. Wenn ein Heliumatom in die Nähe der Spitze gelangt, wird es durch dieses enorme elektrische Feld ionisiert, das heißt diese Metallspitze



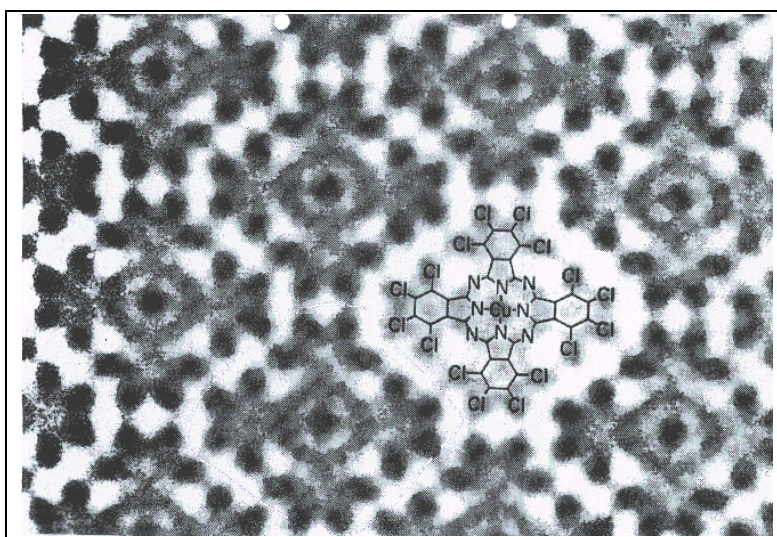
zieht eines der Elektronen des Heliumatoms weg. Dadurch wird das Heliumatom zu einem positiv geladenen Heliumion und wird nun durch das starke elektrische Feld sehr rasch von der Spitze weg beschleunigt. Nach einer Distanz von etwa 10 cm trifft es auf einen Schirm, wo es sichtbar gemacht wird. Da sich die Atome auf dem direktesten Weg von der Spitze entfernen, entsteht dadurch auf dem Schirm ein Bild der Spitze. Die Vergrößerung kommt durch das Verhältnis des Radius der Spitze zur Distanz vom Schirm zustande und benötigt keine weiteren abbildenden Elemente. Man erhält also auf diese Weise auf dem Schirm ein Bild dieser Spitze mit sehr hoher Auflösung. Allerdings ist das Bild ziemlich stark verzerrt.

Diese Art von Mikroskopie ist inzwischen mehr als 40 Jahre alt, sorgt aber immer noch für spektakuläre Bilder, wie diese Serie von Bildern, welche zeigen, dass man damit nicht nur atomare Auflösung erhält, also einzelne Atome sehen kann, sondern diesen sogar bei ihrer Bewegung über die Oberfläche zuschauen kann. Dargestellt ist hier die Oberfläche einer Wolframspitze, auf der sich zwei einzelne Atome bewegen, welche durch die dreieckigen Pfeile markiert sind. Beim unteren handelt es sich um ein W-Atom, beim oberen um ein Re-Atom. (Aus T.T. Tsong, *Atom-probe field ion microscopy*, Cambridge University Press, Cambridge (1990).)

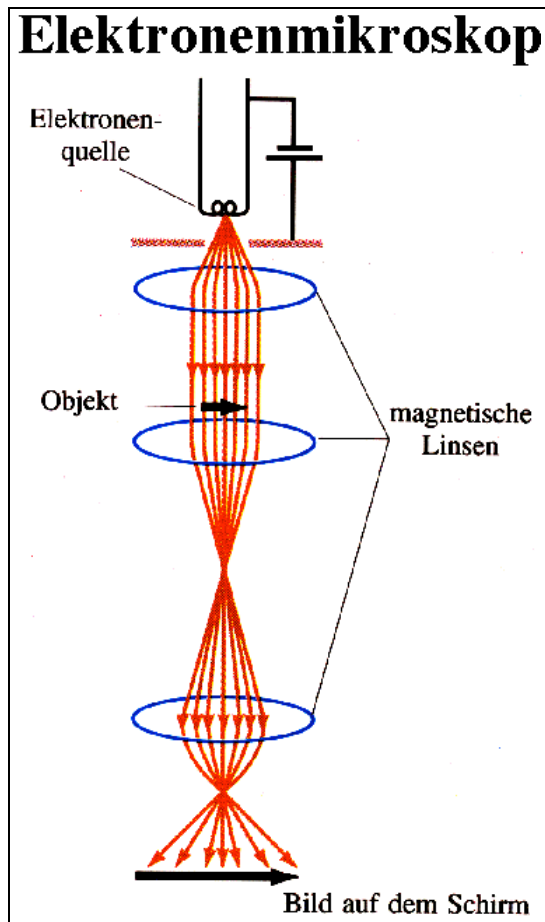


Um ein weniger verzerrtes Bild einer beliebigen atomaren Struktur zu erhalten benötigt man eine Abbildungsoptik, die unabhängig vom abzubildenden Objekt ist. Die Wellenlänge des abbildenden Feldes muss dazu kleiner sein als die abzubildenden Strukturen. Verwendet man elektromagnetische Wellen (d.h. Röntgenstrahlen), sind abbildende Linsen praktisch nicht herstellbar.

Verwendet man jedoch Elektronen für die Abbildung, so können Linsen mit elektromagnetischen Feldern erzeugt werden.



Hochgezüchtete Systeme sind in der Lage, Atome direkt abzubilden. Dafür muss allerdings eine Vergrößerung um mindestens 7 Größenordnungen erreicht

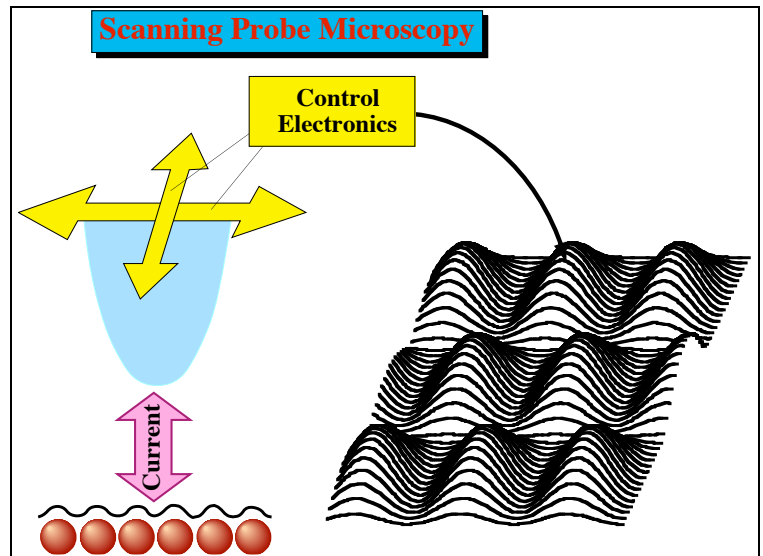


werden. Aufgrund der damit verbundenen technischen Schwierigkeiten ist dies erst seit wenigen Jahren möglich und stellt immer noch kein Routineverfahren dar.

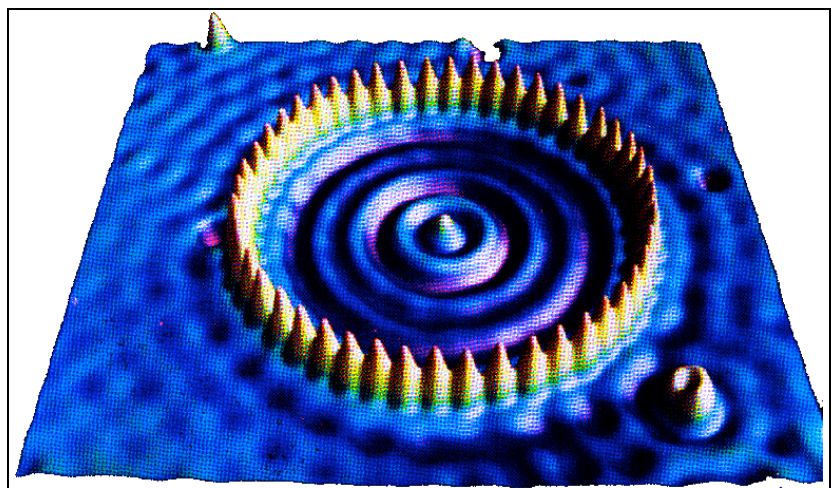
2.3.2. Rastersonden Mikroskopie

Die Methode, mit der man die strukturelle Information erhält hängt stark davon ab, welches dieser Werkzeuge man verwendet. Im Falle der Rastersonden Mikroskopie ist die Methode sehr direkt: man tastet den Gegenstand mit der Probe ab und zeichnet die Position der Probe auf, um so direkt ein Bild der Oberfläche zu erhalten.

Diese Methode wurde 1982 von Binnig und Rohrer am IBM Forschungslaboratorium in Rüschlikon entwickelt. Dabei wurde eine feine Spitze über eine Oberfläche geführt, wobei der Abstand zwischen der Spitze und der Oberfläche konstant gehalten wurde. Indem man die Position der Spitze aufzeichnete, konnte man ein Bild der Oberfläche erhalten. Man tastet also die Oberfläche mit einer Spitze ab, benutzt also eine Art verfeinerten Tastsinn, um die Oberfläche sichtbar zu machen.



Insbesondere hat man auch gelernt, mit dem Mikroskop Atome zu verschieben, nicht nur zu beobachten. Sie sehen hier als Beispiel einen Ring aus 48 Eisenatomen, welche mit einer Rastertunnelspitze auf der Oberfläche eingesammelt und an einen Ort gebracht wurden. Anschliessend wurde das gleiche Mikroskop dafür verwendet, sie abzubilden.



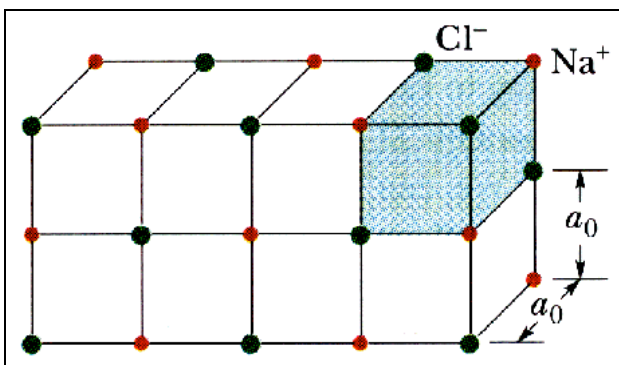
Die ersten Experimente dieser Art verwendeten die exponentielle Abhängigkeit des sog. Tunnelstroms, also eines elektrischen Stroms durch ein nichtleitendes Medium wie das Vakuum, um ein Bild zu erhalten. Diese Technik wird deshalb als Tunnelmikroskopie (STM = scanning tunneling microscopy) bezeichnet. Die Notwendigkeit für einen elektrischen Strom beschränkt diese Technik auf leitende Oberflächen. Später kamen andere Arten von Sonden dazu, wie die Rasterkraftmikroskopie (AFM = atomic force microscopy) die magnetische Wechselwirkung

(MFM = magnetic force microscopy) oder die optische Nahfeld Mikroskopie (SNOM = scanning near field microscopy). Alle diese Techniken sind hervorragend für die Untersuchung von bestimmten Oberflächen geeignet, jedoch nicht für die Untersuchung von Volumenkristallen.

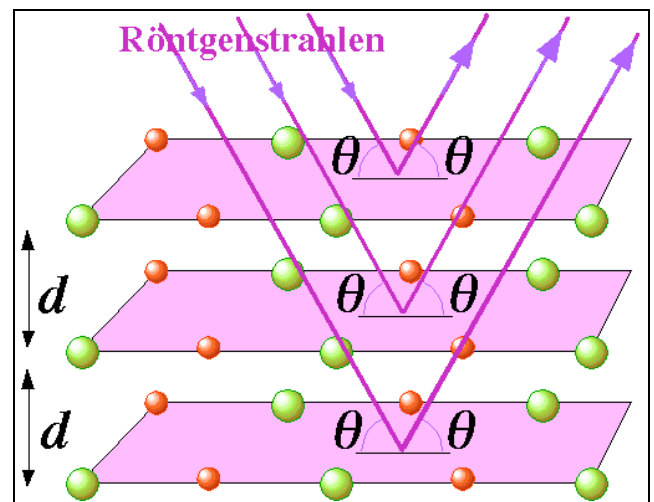
2.3.3. Röntgenbeugung

Vor der Entwicklung der direkten Methoden war die einzige Möglichkeit, mit atomarer Auflösung Informationen über Kristallstrukturen zu erhalten, die Verwendung von Beugungsmethoden, also die Streuung einer Welle an einer periodischen Struktur. Voraussetzung dafür ist, dass die Wellenlänge der verwendeten Strahlung von der gleichen Größenordnung ist wie die Abstände zwischen den Atomen, also weniger als 1 nm.

Die Beugung von Wellen an periodischen Strukturen wurde u.a. von Bragg erklärt. Seine Erklärung ist sehr anschaulich und liefert das richtige Resultat. Man betrachtet dabei eine Reihe von parallelen Ebenen.



Im Kristall sind dies natürlich keine wirklichen Ebenen, sondern Netzebenen, also zweidimensionale Anordnungen von Atomen.



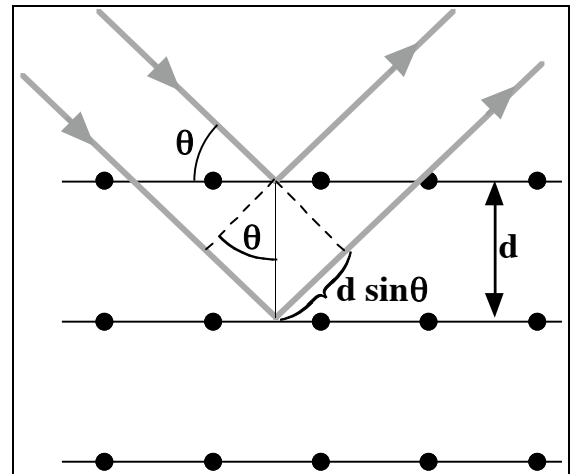
Jede dieser Ebenen reflektiert einen Teil der einfallenden Welle. Wie groß dieser Anteil ist hängt von der Welle selber ab, sowie von der Netzebene: wie dicht sind die Atome gepackt, was für eine Art von Atomen sind es etc. Typische Werte für die Reflektivität einer einzelnen Ebene liegen bei 10^{-5} - 10^{-3} .

Für die Herleitung der Bragg-Bedingung bezeichnen wir den Abstand zwischen diesen Ebenen als d . Falls der Brechungsindex dieser Ebenen von demjenigen des übrigen Materials abweicht, wird an diesen Ebenen jeweils ein Teil der Welle reflektiert. Da es sich um eine Welle handelt tritt beim Beobachter Interferenz ein, d.h. die gesamte reflektierte Welle ergibt sich durch lineare Superposition der einzelnen Wellen.

Damit positive Interferenz entsteht muss der Laufzeitunterschied zwischen den einzelnen Teilwellen ein Vielfaches der Wellenlänge sein, d.h.

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

Dies ist die sogenannte Bragg-Bedingung: Beugungsrezele können nur dann auftreten, wenn der Einfallswinkel θ des Röntgenstrahls auf die Netzebene durch das obige Verhältnis zwischen Netzebenenabstand und Wellenlänge gegeben ist. Um gut aufgelöste Beugungsbilder zu erhalten benötigt man offenbar Wellen, deren Wellenlänge vergleichbar ist mit dem Abstand der untersuchten Netzebenen, also im Bereich von 1 \AA bis 1 nm .



Wie diese Herleitung zeigt erzeugt jede Schar von Netzebenen einen Beugungsreflex. Ein Beugungsmuster enthält deshalb viele Reflexe, welche jeweils einer Netzebene zugeordnet werden können. Die Bragg Bedingung bestimmt jedoch nur die möglichen Reflexionsrichtungen, sie sagt nichts über die Intensität des Beugungsmaximums.

2.3.4. Beugung von Materiewellen

Anstelle von Röntgenstrahlen kann man auch Materiewellen für Beugungsuntersuchungen verwenden. Gemäß de Broglie beträgt die Wellenlänge eines Teilchens mit Impuls p

$$\lambda = h/p, \text{ oder } k = p/h.$$

Für nichtrelativistische Elektronen der Energie E erhält man den Impuls als

$$p = \sqrt{2mE}$$

und daraus die Wellenlänge als

$$\lambda = \frac{1.2}{\sqrt{E}} (\text{eV})^{1/2} \text{ nm}$$

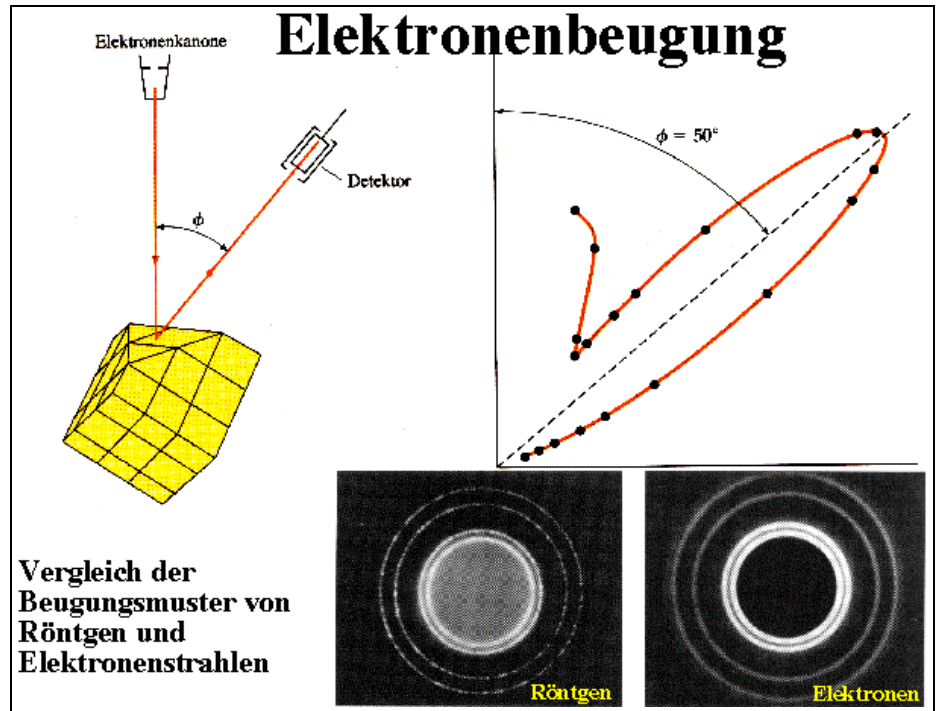
oder rund 150 eV für eine Wellenlänge von 0.1 nm .

Elektronenstrahlen ergeben deshalb sehr ähnliche Beugungsmuster wie Röntgenstrahlen.

Die Eindringtiefe von Elektronen dieser Energie ist recht klein (1-5 nm), sodass sich Elektronenbeugung in erster Linie für die Untersuchung von Oberflächen eignet.

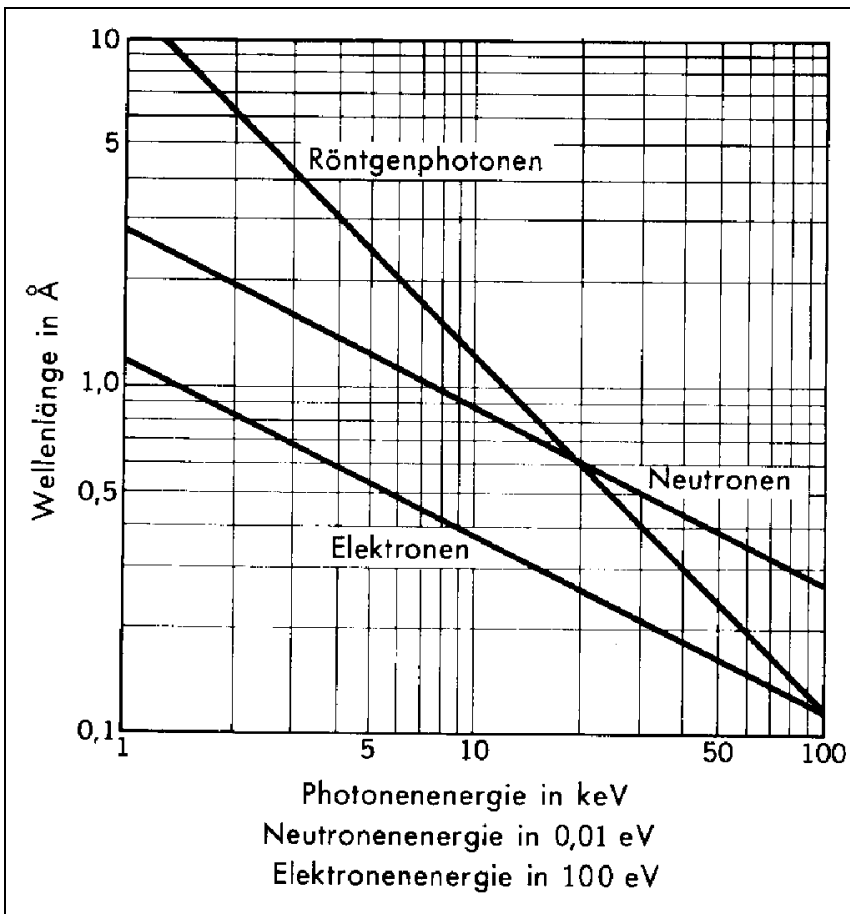
Ebenfalls recht häufig verwendet werden Neutronen. Da diese rund 1836 mal schwerer sind als Elektronen haben sie eine sehr viel kürzere Wellenlänge, resp. eine sehr viel niedrigere Energie bei der gleichen Wellenlänge:

0.1 nm wird erreicht bei einer Energie von 80 meV.



Vergleich der Beugungsmuster von Röntgen und Elektronenstrahlen

0.1 nm wird erreicht bei einer Energie von 80 meV.



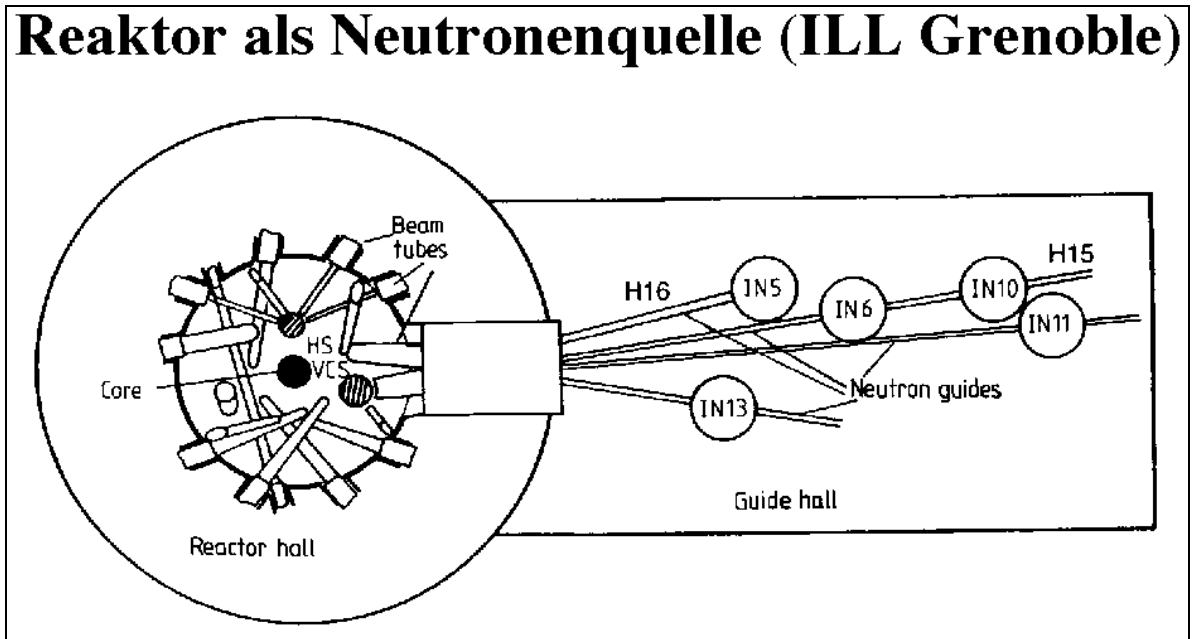
$$\lambda_R (\text{Å}) = \frac{12.4}{E(\text{keV})}$$

$$\lambda_e (\text{Å}) = \frac{12}{\sqrt{E(\text{eV})}}$$

$$\lambda_N (\text{Å}) = \frac{0.28}{\sqrt{E(\text{eV})}}$$

Der wesentliche Unterschied zwischen Elektronen (oder Röntgenstrahlen) und Neutronen liegt in der Art ihrer Wechselwirkung: Neutronen wechselwirken in erster Linie mit den Atomkernen, nicht mit den Elektronen, und die Stärke der Wechselwirkung hängt nicht von der Ladung ab. Sie kann deshalb für Kerne mit ähnlicher Ordnungszahl oder für Isotope des gleichen Elementes stark variieren. Neutronen sind attraktive Sonden für die Messung an leichten Kernen, welche mit Röntgenstrahlen fast unsichtbar sind. Die Eindringtiefe kann sehr stark variieren, von wenigen μm bis zu

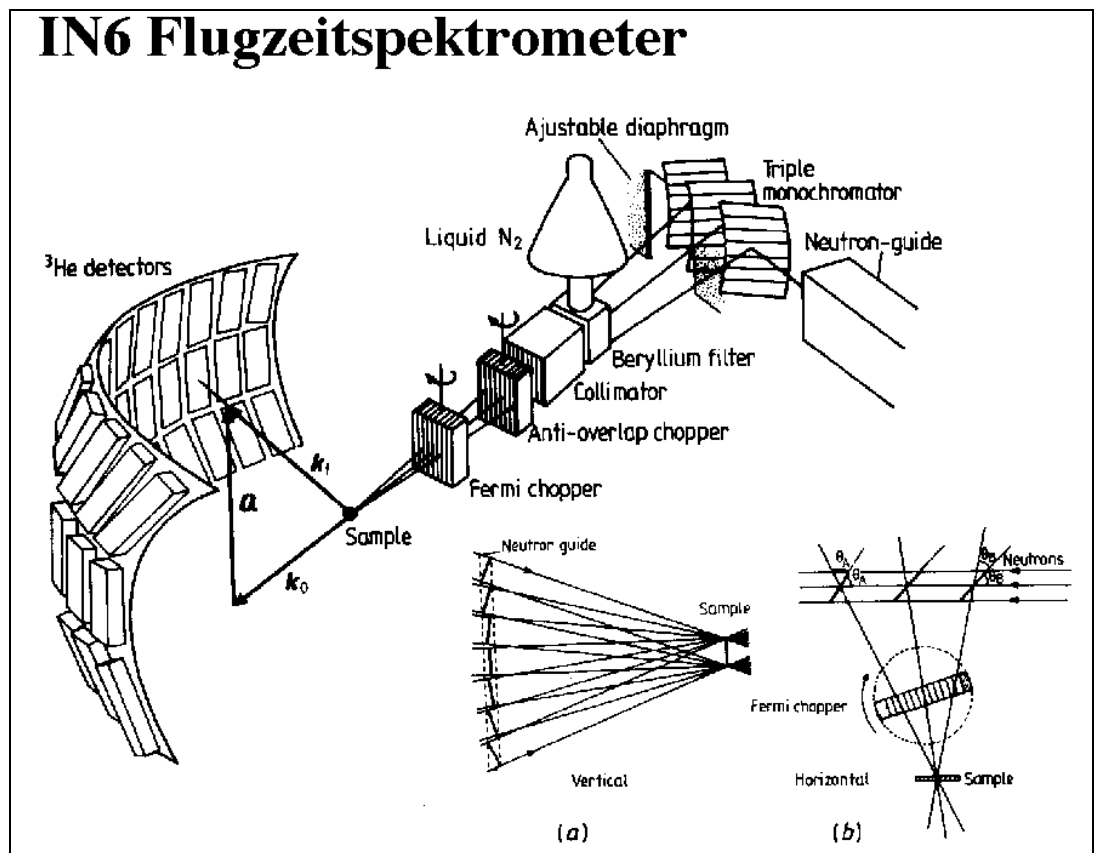
mehreren Zentimetern.



Neutronen können allerdings nicht im Labormaßstab genutzt werden: Man benötigt als Quelle einen Reaktor (wie hier am ILL in Grenoble) oder einen Beschleuniger (wie in der geplanten Neutronenquelle ESS).

Auch die eigentlichen Spektrometer sind sehr aufwändige Großgeräte, welche nur an wenigen Forschungszentren zur Verfügung stehen.

Neben den Reaktoren gibt es als Neutronenquellen Spallationsquellen: Hier werden relativistische Protonen auf ein Target geschossen, aus dem dadurch Neutronen austreten.



2.4. Das reziproke Gitter

Die Bragg-Bedingung liefert zwar eine Bedingung für das Auftreten von Röntgenreflexen, aber es ist zum einen keine hinreichende Bedingung, zum zweiten liefert sie keine Intensitäten. Wie groß die Intensität der gestreuten Welle ist hängt davon ab, wie stark die einzelnen Ebenen reflektieren. Im Falle der Röntgenstrahlung ist diese im Wesentlichen proportional zur Elektronendichte. Um die Intensität der gestreuten Welle zu berechnen genügt das einfache Bild einer Netzebene nicht mehr. In Wirklichkeit trägt der gesamte Kristall zur Streuung der einfallenden Welle bei. Für die Berechnung der Streuintensität müssen wir - im Falle der Röntgenbeugung - die räumliche Abhängigkeit der Elektronendichte betrachten.

2.4.1. Periodizität der Elektronendichte

Aufgrund der Periodizität des Kristalls muss die Elektronendichte $n(\vec{r})$ ebenfalls periodisch sein,

$$n(\vec{r}+\vec{T}) = n(\vec{r}),$$

wobei \vec{T} einen Translationsvektor $\vec{T} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3$ darstellt. Um diese Bedingung zu erfüllen kann man die Elektronendichte als Fourier-Reihe schreiben. In einer Dimension wird sie dann

$$n(x) = n_0 + \sum_{p>0} C_p \cos(2\pi p x/a) + S_p \sin(2\pi p x/a)$$

Oder in komplexer Schreibweise

$$n(x) = \sum_{p=-\infty}^{\infty} n_p \exp(i2\pi p x/a)$$

Damit die Elektronendichte reell wird muss gelten $n_{-p}^* = n_p$.

Geht man nun zu drei Dimensionen, so erhalten wir

$$n(\vec{r}) = \sum_{pqs} n_{pqs} \exp(i2\pi p x/a) \exp(i2\pi q y/b) \exp(i2\pi s z/c),$$

wobei p, q und s über alle (positiven und negativen) ganzen Zahlen laufen. Dies kann auch in Vektorschreibweise geschrieben werden

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \exp(i \vec{G} \cdot \vec{r})$$

Der Vektor $\vec{G} = (2\pi p/a, 2\pi q/b, 2\pi s/c)$ besteht aus drei diskreten Zahlen. Er stellt also einen Punkt in einem Gitter dar, ähnlich wie die Translationsvektoren \vec{T} . Dieses Gitter befindet sich allerdings nicht im gewöhnlichen dreidimensionalen Raum. Es wird üblicherweise als reziprokes Gitter bezeichnet.

2.4.2. Definition des reziproken Gitters

Um die Punkte des reziproken Gitters zu erhalten definieren wir zunächst seine Basisvektoren

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$

Aufgrund dieser Konstruktion steht \vec{b}_1 senkrecht auf \vec{a}_2 und \vec{a}_3 und entsprechendes gilt für die anderen Vektoren. Skalarprodukte zwischen Basisvektoren des direkten und reziproken Gitters werden somit

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}.$$

Diese Konstruktion kann auch in Matrixform geschrieben werden. Wir definieren die Matrix

$$A = (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3) = \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{pmatrix}$$

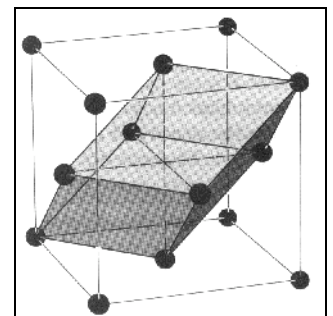
der primitiven Gittervektoren. Für die primitive Einheitszelle des kubisch flächenzentrierten Gitters, z.B., erhalten wir

$$A = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Entsprechend können wir eine Matrix B für die Basisvektoren des reziproken Gitters definieren. Aus der Orthogonalitätsbeziehung folgt $A^T B = 2\pi$ oder

$$B = 2\pi(A^T)^{-1}.$$

Damit ist es möglich, die Bestimmung des reziproken Gitters auf eine Matrixinversion zurückzuführen. Im obigen Fall erhalten wir



$$B = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

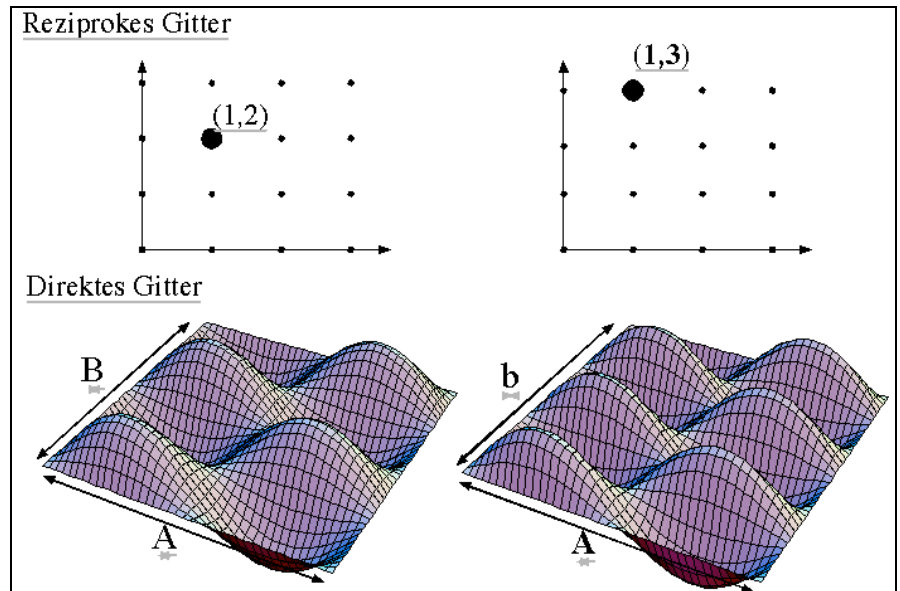
2.4.3. Gitterelemente

Das gesamte Gitter erhält man wiederum durch Linearkombination

$$\vec{G} = v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3$$

mit ganzzahligen v_i . \vec{G} wird als Punkt oder Vektor des reziproken Gitters bezeichnet. Die Dimension dieser Vektoren beträgt m^{-1} , wie man leicht aus der Definition der Basisvektoren ersieht. Falls die Vektoren \vec{a}_i die Basisvektoren des primitiven Gitters sind, so sind auch die Vektoren \vec{b}_i die Basisvektoren des primitiven reziproken Gitters.

Die Punkte des reziproken Gitters sind Fourierkomponenten des Kristalls und damit in erster Linie mathematische Hilfsmittel. Um sie doch etwas zu veranschaulichen kann man sich aber vorstellen, dass sie ein Objekt des direkten Raumes beschreiben, welches bestimmte Periodizität besitzt. Ein Gitterpunkt, der im reziproken Raum die Koordinaten (r, s) besitzt entspricht der Komponente $\sin(2\pi r x / a) \sin(2\pi s y / b)$.



Die Figur zeigt zwei Beispiele. Ein Vektor des reziproken Gitters entspricht damit immer einer entsprechenden Periodizität im direkten Raum. Damit enthält die Wellenfunktion des Kristalls eine Komponente $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$. Aufgrund der Beziehung von de Broglie kann dies auch so interpretiert werden, dass ein Impuls in Richtung \vec{k} vorhanden ist. Mit anderen Worten: das reziproke Gitter ist eine Zerlegung des Festkörperimpulses.

Aus der Konstruktion der Basisvektoren, resp. der Orthogonalitätsbeziehung $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ folgt für beliebige Vektoren \vec{T} des direkten Gitters und \vec{G} des reziproken Gitters

$$\vec{T} \cdot \vec{G} = (u_1 v_1 + u_2 v_2 + u_3 v_3) 2\pi = (\text{ganze Zahl}) 2\pi$$

oder

$$\exp(i \vec{T} \cdot \vec{G}) = 1 .$$

Dies kann auch als Definition des reziproken Gitters verwendet werden.

2.4.4. Indizes

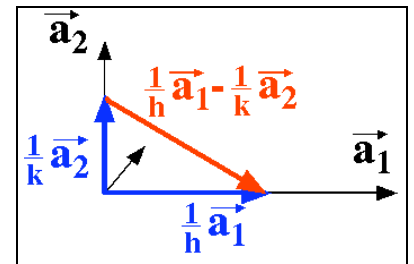
Eine wichtige Beziehung besteht auch zu den Netzebenen des direkten Gitters: Ist eine Ebene durch die Miller Indices hkl gegeben, so steht der Vektor $\vec{G} = (h, k, l)$ des reziproken Gitters senkrecht auf dieser Ebene.

Beweis: $\vec{G} = h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3$; wir zeigen, dass dieser Vektor senkrecht auf zwei linear unabhängigen Vektoren des direkten Gitters steht, welche die Ebene (hkl) aufspannen. Wir wählen

$$\vec{v}_1 = \frac{1}{h} \vec{a}_1 - \frac{1}{k} \vec{a}_2 \quad \text{und} \quad \vec{v}_2 = \frac{1}{k} \vec{a}_2 - \frac{1}{l} \vec{a}_3$$

und bilden jeweils das Skalarprodukt

$$\vec{G} \cdot \vec{v}_1 = (h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3) \cdot \left(\frac{1}{h} \vec{a}_1 - \frac{1}{k} \vec{a}_2 \right)$$



Die Orthogonalitätsrelation zwischen den Basisvektoren des direkten und reziproken Raums ergibt

$$\vec{G} \cdot \vec{v}_1 = \vec{G} \cdot \vec{v}_2 = 2\pi(1-1) = 0.$$

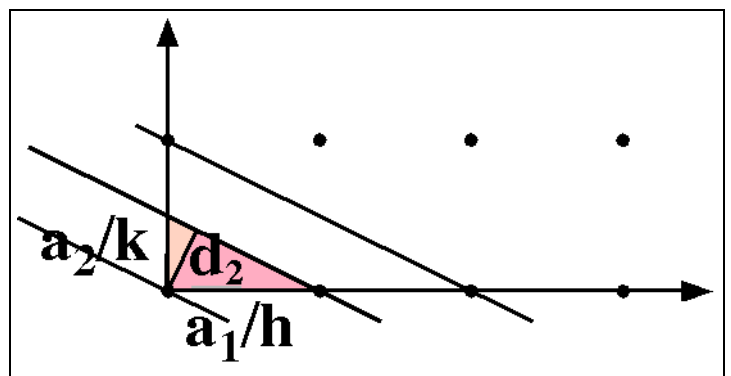
Außerdem ist die Länge des Vektors indirekt proportional zum Abstand zwischen zwei symmetrieäquivalenten Netzebenen.

Wir berechnen den Abstand d_2 in 2 Dimensionen aus

$$\frac{d_2}{a_1/h} = \frac{a_2/k}{\sqrt{a_1^2/h^2 + a_2^2/k^2}}$$

Daraus erhalten wir den Abstand

$$d_2 = \frac{a_1 a_2}{\sqrt{a_1^2 k^2 + a_2^2 h^2}} = \frac{1}{\sqrt{k^2/a_2^2 + h^2/a_1^2}}$$



$$= \frac{2\pi}{|G|}$$

in zwei Dimensionen und entsprechend in drei Dimensionen.

2.4.5. Brillouin-Zonen

Im reziproken Gitter kann man genau so wie im direkten Gitter Einheitszellen definieren. Eine besonders wichtige Rolle spielt die Wigner-Seitz Zelle. Sie wird als die erste Brillouin-Zone bezeichnet.

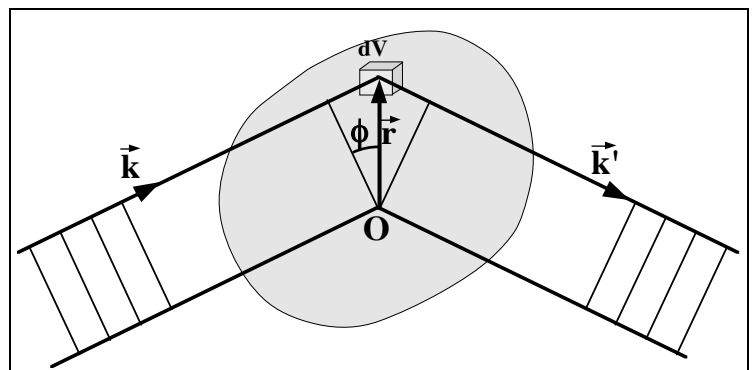
Wir berechnen als Beispiel das reziproke Gitter des primitiv kubischen Gitters. Die Basisvektoren des direkten Gitters sind in diesem Fall die Vektoren \vec{a}_x , \vec{a}_y und \vec{a}_z . Die Basisvektoren des reziproken Gitters sind im Fall des kubischen Gitters in die gleiche Richtung orientiert und ihre Länge beträgt $2\pi/a$. Das Volumen der ersten Brillouin-Zone beträgt damit $(2\pi/a)^3$. Da bei der üblichen Wigner-Seitz Konstruktion der ersten Brillouin-Zone der Gitterpunkt im Zentrum liegt reicht die Zone von $-b/2$ bis $+b/2$, d.h. von $-\pi/a$ bis $+\pi/a$. Die Form ist ebenfalls die eines Würfels.

2.5. Beugung

2.5.1. Bragg-Bedingung für kontinuierliche Medien

Die kontinuierliche Version der Bragg-Bedingung erhält man indem man die Beugung an einer kontinuierlichen Elektronendichteverteilung betrachtet. Den physikalischen Hintergrund dieses Prozesses kann man sich am besten so vorstellen, dass die einfallende Welle in der Elektronendichteverteilung eine erzwungene Schwingung erzeugt, welche ihrerseits eine Welle abstrahlt. Wir nehmen im Folgenden an, dass die gestreute Welle selber nicht mehr gestreut wird. Dies wird als erste Born'sche Näherung bezeichnet und ist für die Streuung von Röntgenlicht in Kristallen fast immer eine gute Näherung. Mehrfachstreuung kann nur in wenigen Fällen überhaupt beobachtet werden.

Wir gehen aus von einem einfallenden Röntgenstrahl der durch den Wellenvektor \vec{k} beschrieben wird, und bestimmen die Intensität eines Strahls, der in Richtung \vec{k}' gestreut wird. Dazu berechnen wir den Beitrag jedes Volumenelementes des Kristalls. Ein Element dV an der Stelle \vec{r} erzeugt einen Beitrag, der



proportional ist zur Elektronendichte $n(\vec{r})$ an diesem Ort. Wir gehen davon aus, dass die einlaufende Welle als ebene Welle beschrieben werden kann und dass der Detektor so weit vom Kristall entfernt ist, dass die gestreute Welle (welche einer Kugelwelle um dV entspricht) in guter Näherung beim Detektor ebenfalls als ebene Welle beschrieben werden kann. Gegenüber einer Referenz-Phasenfläche durch den Ursprung erhält die einfallende Welle bis zum Volumenelement dV eine Phasenverzögerung um $\vec{k} \cdot \vec{r}$. Die gestreute Welle erhält entsprechend eine Phasenverzögerung um $-\vec{k}' \cdot \vec{r}$. Somit ergibt sich insgesamt für den Beitrag des Volumenelements bei \vec{r} eine Phasenverschiebung um den Betrag $\phi(\vec{r}) = \vec{k} \cdot \vec{r} - \vec{k}' \cdot \vec{r}$.

Die gesamte Amplitude erhalten wir durch Integration über das Volumen des Kristalls, wobei die einzelnen Beiträge mit der entsprechenden Elektronendichte gewichtet werden

$$F = \int dV n(\vec{r}) \exp(i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}) = \int dV n(\vec{r}) \exp(-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad \text{mit} \quad \Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} .$$

$\Delta\vec{k}$ stellt somit die Änderung des Impulses beim Streuprozess dar. Bei elastischer Streuung sind die Beträge der beiden Vektoren gleich.

Offenbar ist die Streuamplitude proportional zur Fourier-Amplitude der Elektronendichte $n(\vec{r})$ bei der räumlichen Frequenz von $\Delta\vec{k}$. Da die Elektronendichte periodisch ist muss die

Fouriertransformierte diskret sein. Wir benutzen jetzt die Fourierzerlegung der Elektronendichte

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \exp(i \vec{G} \cdot \vec{r})$$

und erhalten für die gestreute Amplitude

$$F = \int dV \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \exp(i (\vec{G} - \Delta\vec{k}) \cdot \vec{r}) .$$

Das Integral kann nur dann von Null verschieden sein wenn $\vec{G} = \Delta\vec{k}$, d.h. wenn $\Delta\vec{k}$ ein Vektor des reziproken Gitters ist. Somit findet man nur dann einen Beugungsreflex wenn der Streuvektor gleich einem Vektor des reziproken Gitters entspricht.

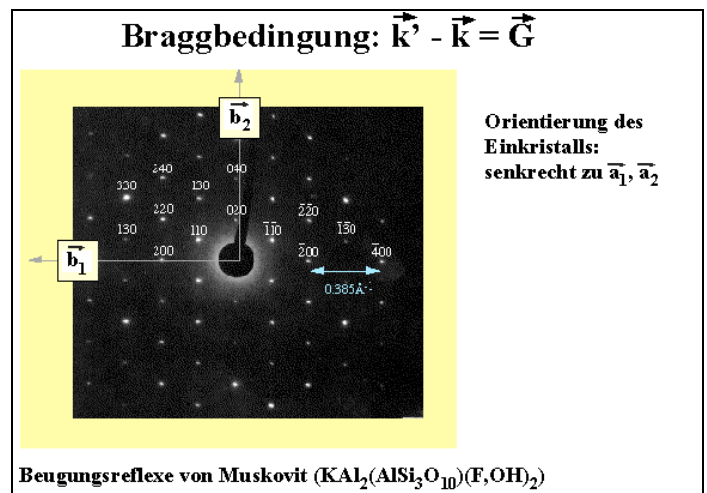
Die Schärfe dieser Bedingung ist gegeben durch die Größe des Kristalls; sie nimmt ab mit der Anzahl der Elementarzellen, welche zur Streuung beitragen.

Diese Bedingung kann quantenmechanisch auch als Impulserhaltung verstanden werden. Bekanntlich ist ja der Wellenvektor gleich dem Impuls der entsprechenden Welle ($\hbar\vec{k}$), d.h. \vec{k} ist der Impuls der einfallenden Welle, \vec{k}' der Impuls der gebeugten Welle.

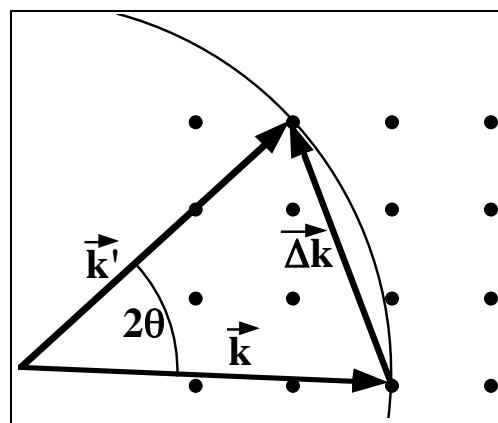
Aufgrund der Impulserhaltung kann Beugung nur auftreten wenn der entsprechende Impulsunterschied $\Delta\vec{k}$ vom Material, d.h. vom Gitter zur Verfügung gestellt wird. Diese Möglichkeit ist genau dann gegeben, wenn im Gitter dieser Impuls vorhanden ist, d.h. wenn ein entsprechender Vektor im reziproken Gitter existiert.

2.5.2. Experimentelle Methoden

Mit dieser Bedingung allein könnte für jeden einfallenden Röntgenstrahl eine unendliche Zahl von Beugungsmaxima auftreten. Für die Strukturaufklärung ist jedoch vor allem ein Spezialfall wichtig, nämlich der wo die Wellenlänge der gebeugten Welle gleich ist wie die der einfallenden Welle, $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$. Mit dieser zusätzlichen Bedingung ist die Bedingung für das Auftreten von Beugung nicht mehr automatisch erfüllt.

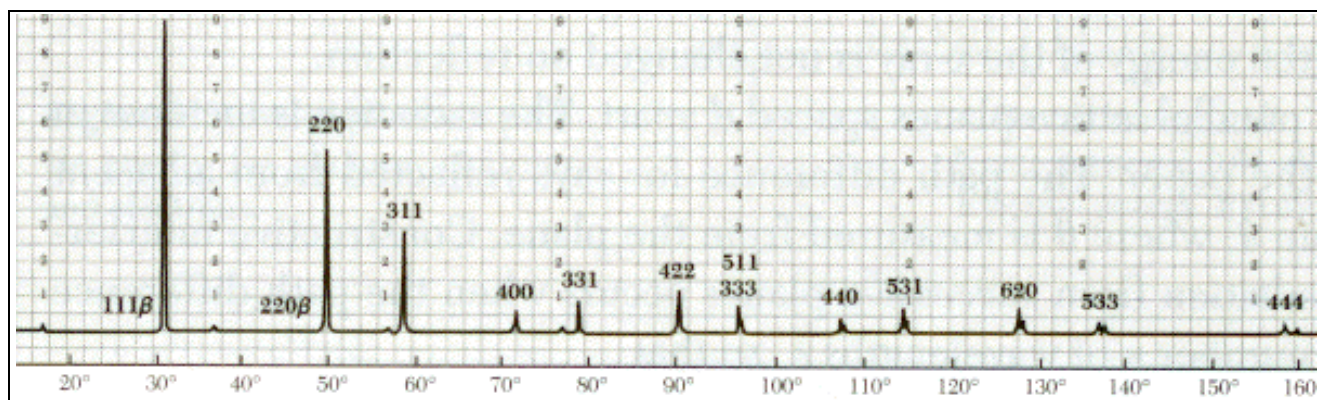
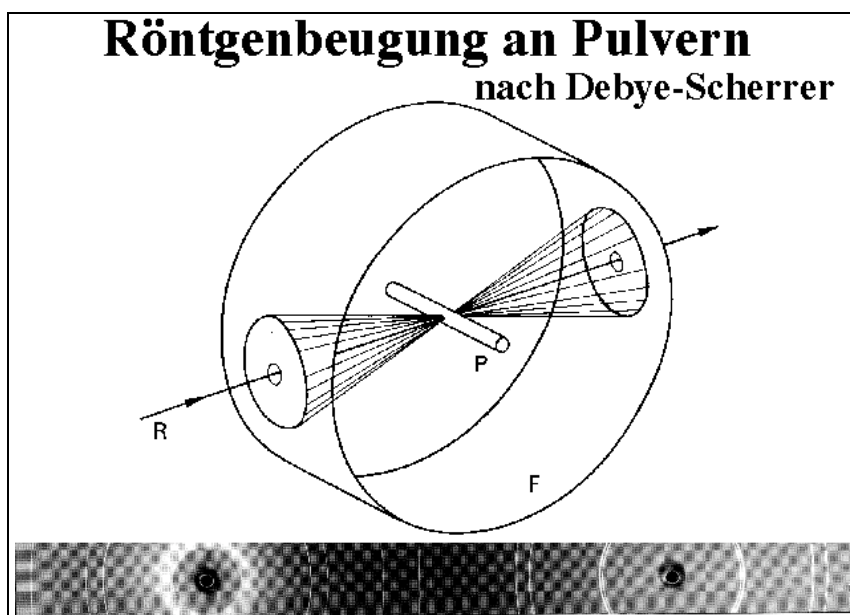


Die Bedingung, dass ein Röntgenreflex auftritt kann mit Hilfe der **Ewald-Konstruktion** dargestellt werden. Man stellt dabei den einfallenden Röntgenstrahl durch einen Vektor \vec{k} dar, wobei seine Spitze auf einem Gitterpunkt des reziproken Raumes liegt. Der reflektierte Strahl wird durch einen Vektor \vec{k}' dargestellt, dessen Spitze wiederum auf einem Gitterpunkt liegen muss und dessen Ursprung mit demjenigen des einfallenden Strahls zusammenfällt. Der Streuvektor $\Delta\vec{k}$ muss dann offensichtlich ein Vektor des reziproken Gitters sein. Der Winkel 2θ entspricht der Bragg-Bedingung. Diese Konstruktion zeigt deutlich, dass das Auftreten von Beugung nur für wenige spezielle Wellenvektoren \vec{k} auftritt. Man findet diese Vektoren wenn man einen Kreis mit Radius k verschiebt, bis er durch zwei Gitterpunkte läuft.



Da ein einfallender Röntgenstrahl i.A. keinen Reflex erzeugt sind verschiedene Methoden entwickelt worden um Röntgenbeugung zu beobachten. Die einfachste Methode ist die Pulver- oder Debye-Scherrer Methode: man bestrahlt ein Pulver.

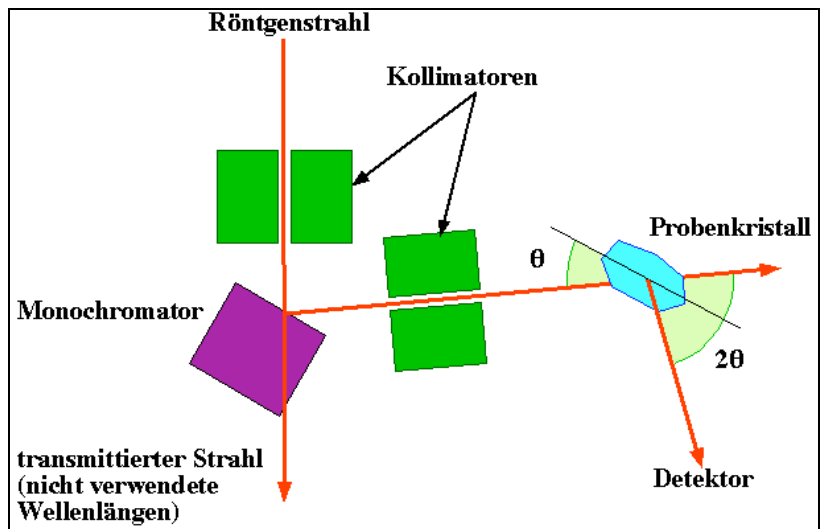
Da darin all möglichen Orientierungen vorkommen sind immer einige Kristallite richtig orientiert, so dass Reflexe auftreten. Aus Symmetriegründen ist die gebeugte Röntgenstrahlung in diesem Fall konisch, d.h. die Beugung hängt nur vom Winkel gegenüber der Strahlrichtung ab. Auf dem Detektor findet man deshalb konzentrische Ringe. Offensichtlich eignet sich dieses Verfahren nicht für eine vollständige Strukturbestimmung. Es kann aber verwendet werden um Gitterkonstanten zu bestimmen.



Die Figur zeigt das Beugungsmuster, welches von einem Silizium-Pulver gemessen wurde. Die einzelnen Beugungsmaxima sind mit den zugehörigen Miller-Indizes bezeichnet. Im Bereich $0^\circ < 2\theta < 180^\circ$ findet man Reflexe zu allen Gittervektoren, welche kürzer sind als 2 lkl. Während ihre Richtung sich aus dem Pulvermuster nicht bestimmen lässt, erhält man ihre Länge aus der Bedingung

$$|G| = 2 k \sin\theta .$$

Ein Verfahren, welches vollständige Strukturanalysen erlaubt ist das Drehkristallverfahren. Dabei wird der Kristall gedreht. Da das reziproke Gitter starr an das direkte Gitter gekoppelt ist wird es dabei mit gedreht. In einem Koordinatensystem, welches an das reziproke Gitter gekoppelt ist wird damit die Ewald-Kugel gedreht und es treten bei bestimmten Orientierungen Reflexe auf. Der Monochromator ist dann notwendig wenn der einfallende Strahl unterschiedliche Wellenlängen enthält.



Eine weitere Möglichkeit ist das sogenannte Laue-Verfahren. Dabei benutzt man kontinuierliche Röntgenstrahlung aus dem Bremsstrahlungsbereich. Wenn ein breiter Bereich von k -Vektoren (und damit Radien der Ewald-Kugel) vorkommen gibt es immer die Möglichkeit, die Bragg-Bedingung zu erfüllen. Dieses Verfahren eignet sich wiederum nicht für die Strukturbestimmung, da man nicht weiß, welche Wellenlänge welchen Reflex erzeugt hat. Man kann das Verfahren aber benutzen, um Änderungen von Zellkonstanten (z.B. mit der Temperatur) zu beobachten, oder um Kristalle mit bekannter Struktur zu orientieren.

2.5.3. Brillouin-Zonen

Unterschiedliche Formen der Bedingung für das Auftreten eines Röntgenreflexes können bei der Analyse von bestimmten Situationen nützlich sein. Allgemein gilt die Impulserhaltung, resp. die Bedingung, dass der einfallende und der gestreute Strahl sich um einen Vektor des reziproken Gitters unterscheiden müssen,

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$$

Für elastische Streuung kann dies geschrieben werden als

$$(\vec{k} + \vec{G})^2 = k^2 \quad \text{oder} \quad 2 \vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 = 0$$

oder, da dies auch für $-\vec{G}$ gelten muss, welcher ebenfalls ein Gittervektor ist,

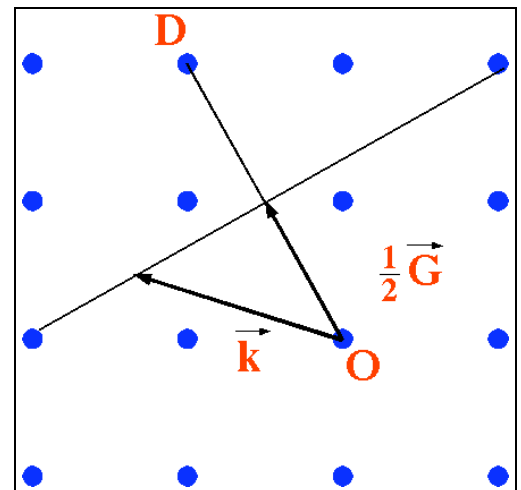
$$2 \vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$$

Wenn wir beide Seiten durch 4 dividieren erhalten wir

$$\vec{k} \cdot \frac{1}{2} \vec{G} = \left(\frac{1}{2} G\right)^2$$

Diese Bedingung eignet sich wiederum für eine geometrische Konstruktion.

Ausgangspunkt ist diesmal der Streuvektor $\Delta\vec{k} = \vec{G}$, welcher die Gitterpunkte O und D verbindet soll. Um diejenigen einfallenden Wellenvektoren \vec{k} zu finden, welche die Beugungsbedingung erfüllen, fällen wir die Mittelsenkrechte auf den Vektor \vec{G} . Jeder Vektor, dessen Ursprung in O liegt und auf dieser Mittelsenkrechten endet erfüllt offenbar die Bedingung $\vec{k} \cdot \frac{1}{2} \vec{G} = \left(\frac{1}{2} G\right)^2$.



Diese Konstruktion entspricht offenbar gerade der Wigner-Seitz Konstruktion für die Einheitszelle, d.h. die erste Brillouin-Zone. Streuung findet somit immer dann statt wenn der Wellenvektor des einfallenden Strahls auf der Grenze der ersten Brillouin-Zone liegt.

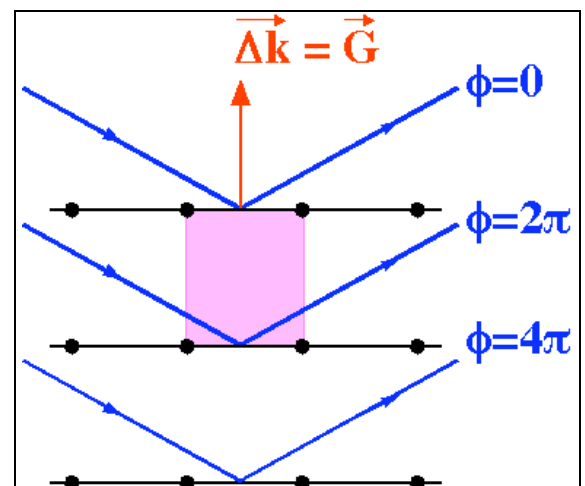
2.5.4. Zerlegung der Streuamplitude

Wir möchten als nächstes die Stärke eines Reflexes berechnen, also die Streuamplitude in die entsprechende Richtung. Wenn ein Reflex auftritt, d.h. wenn der Streuvektor $\Delta\vec{k}$ ein Vektor des reziproken Gitters ist, wird $\exp(i(\vec{G} - \Delta\vec{k}) \cdot \vec{r}) = 1$, und die gestreute Amplitude

$$F = \int dV n_{\vec{G}} .$$

Offenbar ist die räumliche Abhängigkeit im Integranden verschwunden. Dies bedeutet, dass alle Einheitszellen identische Beiträge zur Streuamplitude liefern, wobei die Amplitude durch die entsprechende Amplitude der Elektronendichte im reziproken Gitter gegeben ist. Diese ist definiert als

$$n_{\vec{G}} = \int dV n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) .$$



Damit wird die Streuamplitude

$$F = \int dV n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) .$$

Aufgrund der Periodizität der Elektronendichte kann das Integral über den Kristall auf ein Integral über eine Einheitszelle und eine Multiplikation mit der Zahl der Einheitszellen reduziert werden:

$$F = N \int_{\text{Zelle}} dV n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) = N S_{\vec{G}} ,$$

wobei N die Anzahl Zellen im Kristall darstellt und

$$S_{\vec{G}} = \int_{\text{Zelle}} dV n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r})$$

als Strukturfaktor bezeichnet wird.

Der Strukturfaktor ist also die Fouriertransformierte der Elektronendichte über eine Einheitszelle. Wir können diesen Beitrag nun weiterhin aufteilen indem wir die Elektronendichte in Beiträge der einzelnen Atome aufteilen. Wir bezeichnen mit \vec{r}_j die Position eines Atoms. Dann stellt die Funktion $n_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$ den Beitrag dieses Atoms zur Elektronendichte dar. Die gesamte Elektronendichte am Orte \vec{r} ist gegeben durch die Summe über die s Atome der Basis:

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^s n_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

Dies erlaubt uns, auch den Strukturfaktor in Beiträge der einzelnen Atome aufzuteilen.

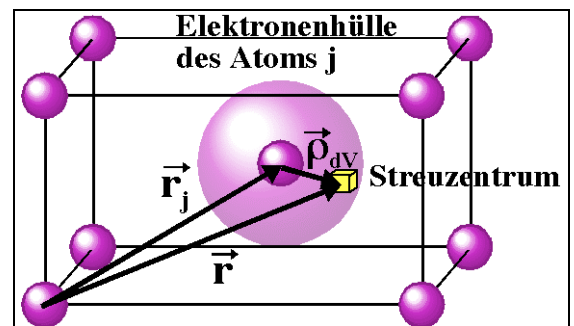
$$S_{\vec{G}} = \int dV \sum_{j=1}^s n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) .$$

Wir definieren nun die Koordinate $\vec{\rho} = \vec{r} - \vec{r}_j$ des Elektrons bezogen auf die Position des Kernes j. Damit wird der Strukturfaktor

$$S_{\vec{G}} = \int dV \sum_{j=1}^s n_j(\vec{\rho}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) ,$$

Wir definieren den Beitrag des einzelnen Atoms

$$f_j = \int dV n_j(\vec{\rho}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{\rho})$$



als den Atomformfaktor. Die Integration erstreckt sich hier über den gesamten Raum. Der Atomformfaktor entspricht also im Wesentlichen der Fouriertransformierten der Elektronendichte eines Atoms und kann in erster Näherung als eine atomare Eigenschaft betrachtet werden. Diese Näherung impliziert, dass die Elektronendichte des Kristalls als Summe der atomaren Elektronendichten geschrieben werden kann.

2.5.5. Berechnung des Strukturfaktors

Mit dieser Definition können wir den Strukturfaktor schreiben als

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s f_j \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j),$$

d.h. der Strukturfaktor setzt sich additiv aus den Beiträgen der einzelnen Atome zusammen, wobei jeder Beitrag mit einem Phasenfaktor multipliziert wird. Die Phase entspricht derjenigen, welche eine Welle mit Wellenvektor \vec{G} auf dem Weg vom Ursprung des Koordinatensystems zur Position \vec{r}_j des Atoms akkumulieren würde.

Wenn wir für die Position des Atoms innerhalb der Elementarzelle

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3$$

schreiben, erhalten wir für den Reflex, welcher dem Gittervektor $\vec{G} = (v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3)$ entspricht, das Skalarprodukt

$$\vec{G} \cdot \vec{r}_j = (v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3) \cdot (x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3) = 2\pi(v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j)$$

und der Strukturfaktor wird

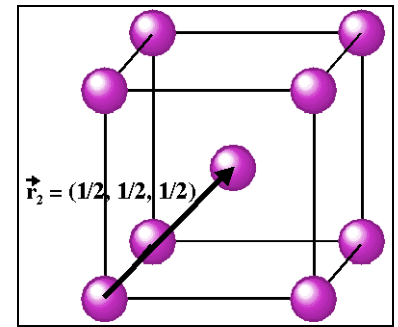
$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s f_j \exp(-i2\pi(v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j)).$$

Der Strukturfaktor ist im Allgemeinen komplex. Gemessen wird allerdings nicht direkt die gestreute Amplitude, sondern die Intensität, welche gegeben ist durch $|S|^2 = S^* S$, und somit immer reell ist.

Wie oben gezeigt ist die Streuamplitude proportional zur Anzahl N der Elementarzellen des Kristalls. Die Intensität wird damit proportional zu N^2 . Gleichzeitig nimmt aber die Breite eines Reflexes mit $1/N$ ab, sodass die integrierte Intensität eines Reflexes nur mit N ansteigt.

Wir berechnen als Beispiel den Strukturfaktor des innenzentrierten kubischen Gitters. Die Basis dieses Gitters besteht aus zwei identischen Atomen bei $x_1 = y_1 = z_1 = 0$ und $x_2 = y_2 = z_2 = 1/2$. Damit wird der Strukturfaktor

$$S_{\vec{G}} = f \{1 + \exp(-i\pi(v_1 + v_2 + v_3))\}.$$



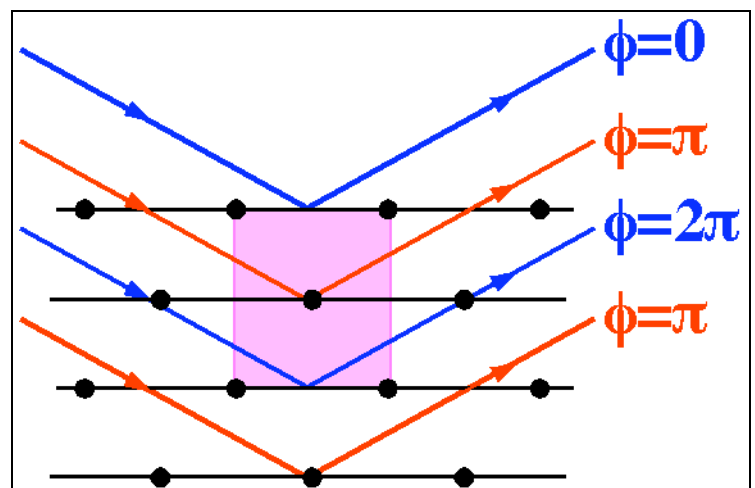
Wir berücksichtigen, dass v_i ganze Zahlen sein müssen. Der Beitrag des zweiten Atoms kann somit -1 oder $+1$ betragen. Der Strukturfaktor kann somit zwei mögliche Werte annehmen:

$$S = 0 \quad \text{wenn} \quad v_1 + v_2 + v_3 = \text{ungerade}$$

$$S = 2f \quad \text{wenn} \quad v_1 + v_2 + v_3 = \text{gerade}$$

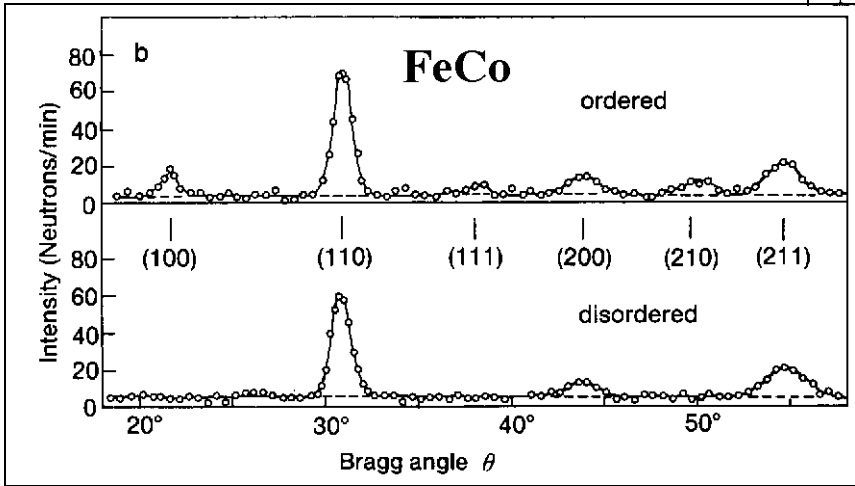
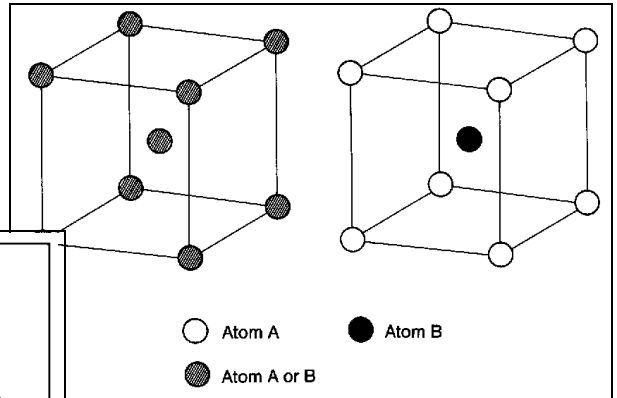
Offenbar verschwindet die Streuamplitude wenn die Summe der drei Indizes ungerade ist. Das Fehlen des Beugungsreflexes für eine ungerade Summe ist eine direkte Konsequenz davon, dass das bcc Gitter nicht primitiv ist.

Betrachten wir z.B. die Beugung an den Netzebenen 100. Für das primitiv kubische Gitter erhalten wir einen Reflex der Stärke f , welcher gerade dem ersten Summanden entspricht. Zwischen jeweils 2 Ebenen, welche die Würfelflächen enthalten, liegt aber auch eine Ebene, welche durch das Zentrum der Einheitszelle läuft, und symmetrieäquivalent ist. Während der Phasenunterschied zwischen zwei Teilwellen, welche an der (100) Ebene reflektiert werden, 2π beträgt, ist der Weglängenunterschied für die dazwischen liegenden Ebenen gerade halb so groß. Die Phase beträgt hier somit gerade π . Damit entsteht destruktive Interferenz und der Reflex verschwindet.



Man kann diesen Effekt z.B. in der Verbindung FeCo direkt beobachten: Die Intensität des 100 Reflexes ist proportional zu $(f_A - f_B)^2$. Im reinen Eisen oder Co verschwindet er deshalb ($A=B$).

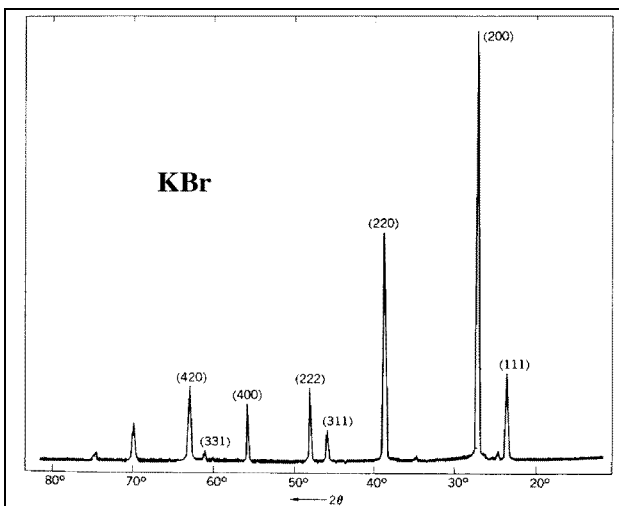
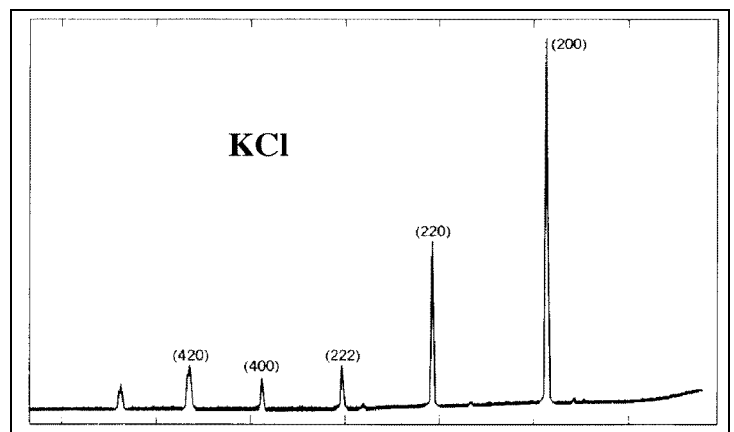
In der Verbindung FeCo sind die Ecken der Einheitszelle durch Fe, das Zentrum durch Co besetzt (resp. umgekehrt, je nach Wahl der Einheitszelle).



Dann sind die beiden Formfaktoren leicht unterschiedlich und der Reflex tritt auf. In der ungeordneten Struktur ist jeder Gitterplatz im Schnitt gleich häufig von Fe und Co besetzt und der Reflex verschwindet wieder.

Man kann den Effekt auch an den beiden Substanzen KBr und KCl beobachten. In beiden Substanzen bilden die Kationen und die Anionen jeweils ein kubisches Gitter. Im Zentrum des Würfels sitzt jeweils das Gegenion. Unterscheidet man nicht zwischen den Atomen erhält man somit ein kubisch innen-zentriertes Gitter.

Im Fall von KCl besitzen K^+ und Cl^- jeweils 18 Elektronen. Dadurch sind die Elektronendichten der beiden Ionen fast gleich, so dass auch die Atomformfaktoren praktisch gleich sind. Man findet deshalb praktisch nur Reflexe mit einer geraden Summe der Indizes.



Brom hat eine doppelt so große Zahl von Elektronen ($Br^- : 36$), so dass hier die beiden Atomarten deutlich unterschiedlich zum gestreuten Signal beitragen. Die (genäherte) Symmetrie entfällt und man beobachtet auch ungeradzahlige Reflexe.

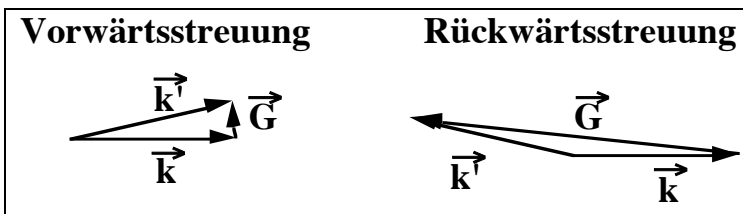
2.5.6. Atomformfaktor

Der Atomformfaktor für ein Atom mit kugelsymmetrischer Elektronendichteverteilung kann vereinfacht werden wenn wir Kugelkoordinaten (r, θ, ϕ) einführen. Wir wählen G entlang der z -Achse. Damit wird

$$f_j = \int dr r^2 \sin\theta d\theta d\phi n_j(r) \exp(-iG r \cos\theta) = 2\pi \int dr r^2 d(\cos\theta) n_j(r) \exp(-iG r \cos\theta)$$

Nach Integration über die Winkel (θ, ϕ) erhalten wir

$$f_j = 2\pi \int dr r^2 n_j(r) \frac{e^{iGr} - e^{-iGr}}{iGr} = 4\pi \int dr n_j(r) r^2 \frac{\sin(Gr)}{Gr}$$

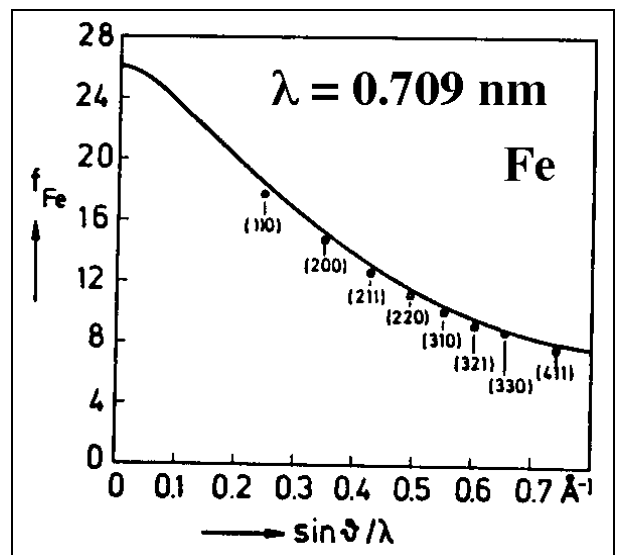


Für kleine Streuvektoren, $G \rightarrow 0$, kann $\sin(Gr)/(Gr)$ über den Bereich des Atoms ($r < 10^{-10}m$) näherungsweise durch eins ersetzt werden. Damit reduziert sich das Integral auf die Anzahl der Elektronen. Für endliche Streuvektoren berücksichtigt

der Atomformfaktor die destruktive Interferenz zwischen Teilen der Elektronendichteverteilung, die weit auseinander liegen. Bei gegebener Wellenlänge entspricht ein kleiner Streuvektor einem kleinen Streuwinkel, d.h. der Vorwärtsstreuung, ein großer Streuvektor einem großen Streuwinkel, also Rückwärtsstreuung. Wird das Produkt Gr groß gegen eins, so wird der Faktor $\sin(x)/x$ kleiner als eins und damit die Streuamplitude kleiner.

Wir erwarten deshalb, dass der Atomformfaktor kleiner wird, wenn wir Reflexe beobachten, welche einem großen Streuwinkel entsprechen. Dies kann in diesem Beispiel an Eisen beobachtet werden, wenn man bei konstanter Wellenlänge den Atomformfaktor für unterschiedliche Reflexe bestimmt, welche unterschiedlichen Streuvektoren G entsprechen.

Dies ändert sich wenn anstelle von Röntgenstrahlen Neutronen gestreut werden: In diesem Fall findet die Wechselwirkung mit den Atomkernen statt, welche für alle praktischen Belange punktförmige Teilchen sind, so dass ihre Fourier transformierte eine ausgedehnte, d.h. isotrope Funktion ist.



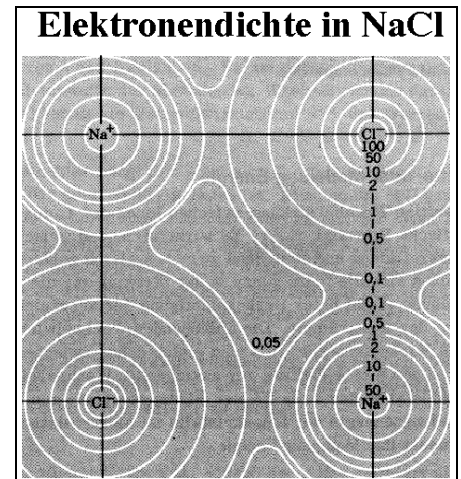
2.5.7. Das Phasenproblem

Die Streuamplitude

$$S = \int dV n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r})$$

ist nichts anderes als die Fouriertransformierte der Elektronendichte, welche man eigentlich messen möchte.

Die Figur zeigt als typisches Beispiel die Elektronendichte in Kochsalz. Die Fouriertransformation kann relativ einfach und effizient invertiert werden. Leider wird aber in einem Röntgenbeugungsexperiment nicht die Streuamplitude gemessen, sondern die Intensität $I = |S|^2 = S^* S$. Bei der Bildung des Absolutquadrates geht die Phaseninformation verloren und damit ist die Fouriertransformation nicht mehr umkehrbar. Dieses Problem ist als das Phasenproblem bekannt. In der Optik ist es möglich, die Phase der gestreuten Welle in einem interferometrischen Experiment zu bestimmen. Im Bereich der Röntgenstrahlen sind die experimentellen Voraussetzungen dafür aber bisher noch nicht erfüllt. Man muss deshalb wesentlich aufwendigere Verfahren benutzen, um die Kristallstruktur aus der gemessenen Intensitätsverteilung zu bestimmen.



Die 'normale' Methode besteht darin, aufgrund einer vermuteten Struktur das entsprechende Beugungsmuster zu rechnen. Aus den Unterschieden zwischen gemessener und beobachteter Struktur bestimmt man anschließend eine neue Näherung und iteriert dieses Vorgehen bis es konvergiert. Dieses rechnerische Vorgehen kann unterstützt werden durch experimentelle 'Tricks'. So kann man schwere Atome in eine Struktur einbauen. Diese haben so viele Elektronen, dass das Beugungsmuster durch sie dominiert wird. Man hat dadurch ein wesentlich einfacheres Beugungsmuster und bestimmt zunächst nur die Anordnung der schweren Atome. Die Bestimmung der übrigen Atome in diesem Gitter wird danach wesentlich einfacher, da die bekannten Beiträge der schweren Atome gewissermaßen als Phasenreferenz dienen können.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass diese aufwendigen Prozeduren in der Zukunft überflüssig werden. So sind seit einigen Jahren relativ kohärente Röntgenquellen verfügbar, wie z.B. freie Elektronenlaser oder Röntgenlaser. Deren Kohärenzeigenschaften sind allerdings bisher noch ungenügend um die Phase der gestreuten Welle interferometrisch zu messen.

Eine weitere Limitierung der Strukturmessung durch Beugungsexperimente ist durch eine Symmetrie gegeben: Die Streudichte ist eine reelle Größe, sofern Absorption vernachlässigt werden kann. Dadurch wird die Streuamplitude symmetrisch bezüglich Inversion:

$$S_{\vec{G}} = S_{-\vec{G}} .$$

Dadurch enthält das Beugungsmuster immer ein Inversionszentrum. Eine dreizählige Symmetrieachse erscheint als eine sechszählige Achse und es ist nicht möglich, aufgrund von Röntgenbeugungsmessungen die Händigkeit einer Struktur ohne Inversionszentrum zu bestimmen. Dieses Problem kann gelöst werden indem man Röntgenstrahlung verwendet, welche in der Nähe einer Absorptionskante liegt. Allerdings wird dadurch die Analyse des Beugungsmusters deutlich aufwändiger.

2.5.8. Thermische Bewegung

Bisher sind wir davon ausgegangen, dass die Atome perfekt auf bestimmten Gitterplätzen liegen. In Wirklichkeit führen sie aber thermische Bewegungen um diese Gitterplätze aus, und sogar am absoluten Nullpunkt besteht eine gewisse Ortsunschärfe. Interessanterweise führen diese Bewegungen nicht zu einer Verbreiterung der Reflexe. Sie führt aber zu einer Reduktion der Intensität der Beugungsreflexe, da ein Teil der einfallenden Strahlung inelastisch gestreut wird. Dies erscheint als diffuser Untergrund zwischen den Reflexen.

Um die Reduktion der Intensität zu zeigen beschreiben wir die Position des Atoms als $\vec{r}(t) = \vec{r}_j + \vec{u}(t)$, wobei \vec{r}_j die Ruhelage darstellt und $\vec{u}(t)$ eine Zufallsbewegung um die Ruhelage (d.h. $\langle \vec{u}(t) \rangle = 0$). Wenn wir dies in die Definition des Strukturfaktors einsetzen und über die Zufallsbewegung mitteln erhalten wir

$$S_{\vec{G}} = \sum_j f_j \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) \langle \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{u}(t)) \rangle .$$

Wir entwickeln die Exponentialfunktion in eine Taylor-Reihe und erhalten

$$\begin{aligned} \langle \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{u}(t)) \rangle &= 1 - i \langle \vec{G} \cdot \vec{u}(t) \rangle - \frac{1}{2} \langle (\vec{G} \cdot \vec{u}(t))^2 \rangle + \dots \\ &= 1 - i G \langle u(t) \rangle - \frac{1}{2} \langle (\vec{G} \cdot \vec{u}(t))^2 \rangle + \dots \end{aligned}$$

Da \vec{G} und \vec{u} statistisch nicht korreliert sind können wir die Mittelwerte einzeln ausrechnen. Aus der Definition von \vec{u} folgt, dass sein Mittelwert verschwindet. Der lineare Term in der Taylorreihe verschwindet deshalb.

Für die Mittelung des quadratischen Terms setzen wir

$$\langle (\vec{G} \cdot \vec{u}(t))^2 \rangle = G^2 \langle u^2 \cos^2 \beta \rangle = \frac{1}{3} G^2 \langle u^2 \rangle ,$$

wobei β den Winkel zwischen \vec{G} und \vec{u} darstellt und somit ebenfalls eine Zufallsgröße ist. Die Mittelung des Winkelanteils über alle möglichen Orientierungen ergibt

$$\langle \cos^2 \beta \rangle = 1/4\pi \int_0, 2\pi d\alpha \int_0, \pi d\beta \cos^2 \beta \sin \beta = 1/4\pi 2\pi (-1/3) \cos^3 \beta |_0, \pi = 1/3.$$

Damit erhalten wir

$$\langle \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{u}(t)) \rangle = 1 - \frac{1}{6} G^2 \langle \vec{u}(t)^2 \rangle .$$

Wir betrachten dies als die ersten beiden Terme einer Taylor Reihe und erhalten damit für die Streuintensität (d.h. das Quadrat der Amplitude)

$$I = I_0 \exp[-\frac{1}{3} G^2 \langle u^2 \rangle]$$

$\langle u^2 \rangle$ stellt hier die mittlere quadratische Verschiebung des Atoms dar.

2.5.9. Debye-Waller Faktor

Für einen harmonischen Oszillator der Frequenz ω können wir die mittlere quadratische Verschiebung aus der mittleren Energie berechnen, welche in drei Dimensionen $3kT$ beträgt. Die mittlere kinetische Energie $m/2 \overline{v^2}$ und die mittlere potenzielle Energie $C/2 \langle u^2 \rangle$ betragen im Mittel jeweils die Hälfte der thermischen Energie,

$$\frac{1}{2} C \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2} M \omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2} kT$$

oder

$$\langle u^2 \rangle = 3kT/(M\omega^2) .$$

Dabei ist M die Masse des Atoms und C eine Kraftkonstante. Damit wird die Streuintensität

$$I = I_0 \exp[-G^2 kT / (M\omega^2)]$$

Diese Reduktion der Intensität mit steigender Temperatur und Streuvektor wird als Debye-Waller Faktor bezeichnet. Es handelt sich hier um eine klassische Näherung, welche bei hohen Temperaturen recht gut ist. Offenbar ist die Abnahme dann am kleinsten wenn die Masse der Atome groß ist (d.h. für schwere Kerne) und wenn die Frequenz hoch ist (d.h. das Gitter starr ist).

Bei niedrigen Temperaturen muss auch die Ortsunschärfe aufgrund der Unschärferelation berücksichtigt werden. Wir bestimmen sie über die Nullpunktsenergie des harmonischen Oszillators. In drei Dimensionen beträgt diese $3 \hbar\omega/2$. Wir teilen sie wieder zwischen kinetischer und potenzieller Energie auf, so dass

$$\frac{1}{2} M \omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{4} \hbar\omega \quad \rightarrow \quad \langle u^2 \rangle =$$

$$3\hbar/2M\omega$$

und damit für die Intensität

$$I = I_0 \exp[-\hbar G^2 / (2M\omega)]$$

Typische Zahlenwerte sind $G = 10^{11} \text{m}^{-1}$, $M = 10^{-25} \text{kg}$, $\omega = 10^{14} \text{s}^{-1}$. Unter diesen Bedingungen werden am absoluten Nullpunkt rund 90% der maximalen Streuintensität erreicht.

