

## 2. Strukturbestimmung

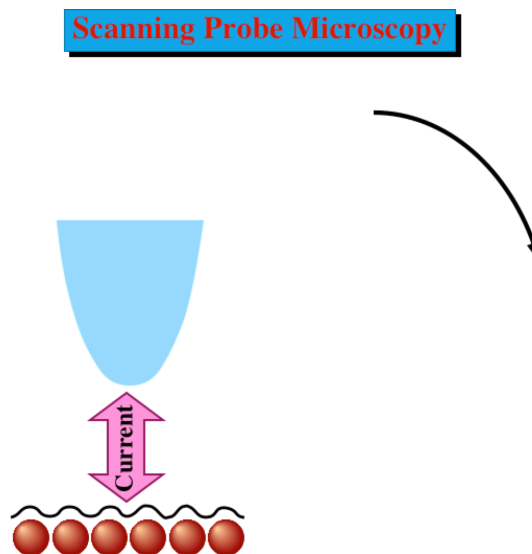
### 2.1. Direkte Methoden

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, sog. Röntgen- oder X-Strahlen. Auch Materiewellen sind mit Erfolg eingesetzt worden, in erster Linie Elektronen- oder Neutronenstrahlen, aber neuerdings auch Atomstrahlen. Und schliesslich benutzt man seit einigen Jahren erfolgreich mechanische Proben, in erster Linie feine Drähte, welche einer Oberfläche entlanggeführt werden.

**Sonden:**  
 Röntgenstrahlen  
 Elektronenstrahlen  
 Neutronen  
 Atome  
 Mech. Sonden

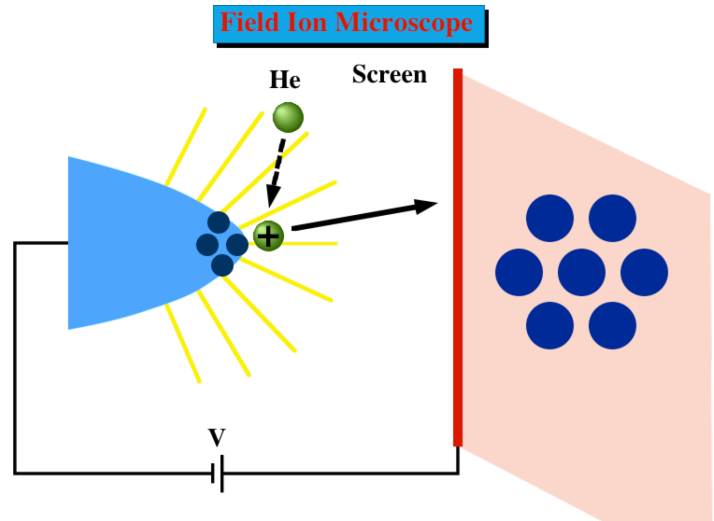
Die Methode, mit der man die Strukturelle Information erhält hängt nun stark davon ab, welches dieser Werkzeuge man verwendet. Im Falle der Rastersonden Mikroskopie ist die Methode sehr direkt: man tastet den Gegenstand mit der Probe ab und zeichnet die Position der Probe auf, um so direkt ein Bild der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

Diese Methode wurde 1982 von Binnig und Rohrer am IBM Forschungslaboratorium in Rüslikon 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 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 direktes Bild der Spitze. Die Vergrösserung kommt direkt 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. Was Sie hier sehen ist die Oberfläche einer Wolfram Spitze, auf der sich zwei einzelne Atome bewegen, welche durch diesen dreieckigen Pfeil markiert sind. Beim unteren handelt es sich um ein W-Atom, beim oberen um ein Re-Atom. Wie Sie sehen bewegen sich diese beiden Atome gegenüber dem konstanten Gitter zwischen den einzelnen Bildern.

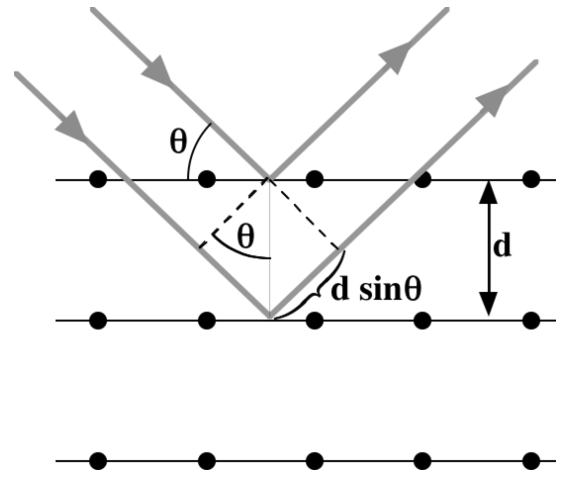
Literatur T.T. Tsong, *Atom-probe field ion microscopy.*, Cambridge University Press, Cambridge (1990).

Verwendet man elektromagnetische oder Materiewellen, so hat man einerseits die Möglichkeit, mit Hilfe von abbildenden Methoden ebenfalls ein vergrössertes Bild des Objektes zu erzeugen. Dafür muss allerdings eine Vergrösserung um etwa 8 Größenordnungen erreicht werden. Aufgrund der damit verbundenen technischen Schwierigkeiten ist dies erst seit einigen Jahren möglich und stellt immer noch kein Routine-Verfahren dar. Anstelle von Linsen aus Glas verwendet man dabei elektromagnetische Linsen, um den Strahl zu fokussieren und abzubilden.

## 2.2. Beugungsmethoden

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. Sie erlaubt die Bestimmung der möglichen Reflektionsrichtungen, sagt aber noch nichts über die Intensität des Beugungsmaximums.

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. Aufgrund der Periodizität des Kristalls muss diese ebenfalls periodisch sein,

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

wobei  $\mathbf{T}$  einen Translationsvektor  $\mathbf{T} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3$  darstellt. Um diese Bedingung zu erfüllen kann man die Elektronendichte als Fourierreihe 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

$$n(x) = \sum_p n_p \exp(i2\pi p x/a)$$

wobei der Index  $p$  über alle ganzen Zahlen läuft. Damit die Elektronendichte reell wird muss gelten  $n_{-p}^* = n_p$ .

Geht man nun zu drei Dimensionen, so erhalten wir

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

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

### 2.3. Das reziproke Gitter

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

$$B = 2\pi/A^T.$$

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

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

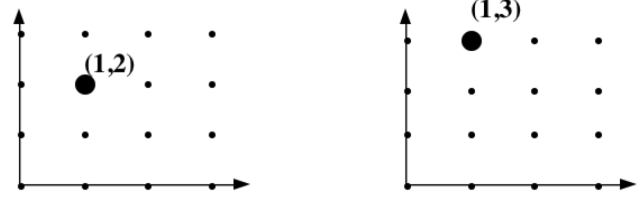
Das gesamte Gitter erhält man wiederum durch Linearkombination

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

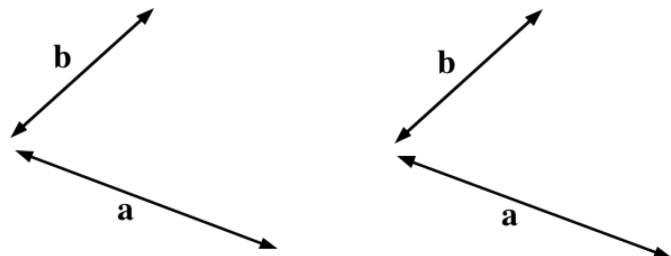
mit ganzzahligen  $v_j$ .  $\vec{G}$  wird als Punkt oder Vektor des reziproken Gitters bezeichnet. Die Dimension dieser Vektoren beträgt  $m^{-1}$ , wie man leicht aus der Definition der Basisvektoren ersieht. Falls die Vektoren  $a_i$  die Basisvektoren des primitiven Gitters sind, so sind auch die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

Die Punkte des reziproken Gitters sind 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 dann einer Variation mit  $\sin(2\pi r x / a) \sin(2\pi s y / b)$ . Die Folie zeigt zwei Beispiele. Ein Vektor des reziproken Gitters entspricht damit immer einer entsprechenden Periodizität im direkten Raum. Damit enthält die

Reziprokes Gitter



Direktes Gitter



Wellenfunktion des Kristalls eine Komponente  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ . Aufgrund der Beziehung von deBroglie kann dies auch so interpretiert werden, dass ein Impuls in Richtung  $\vec{k}$  vorhanden ist. M.a.W. das reziproke Gitter ist eine Zerlegung des Festkörperimpulses.

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 reziproken Gitters steht. 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

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

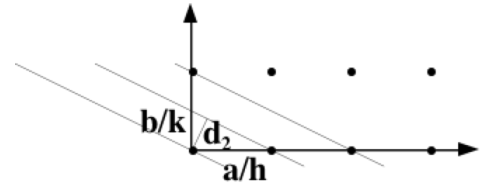
und finden

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

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

Der Abstand  $d_2$  ergibt sich als

$$\frac{d_2}{a/h} = \frac{b/k}{\sqrt{a^2/h^2 + b^2/k^2}}$$



Daraus erhalten wir den Abstand

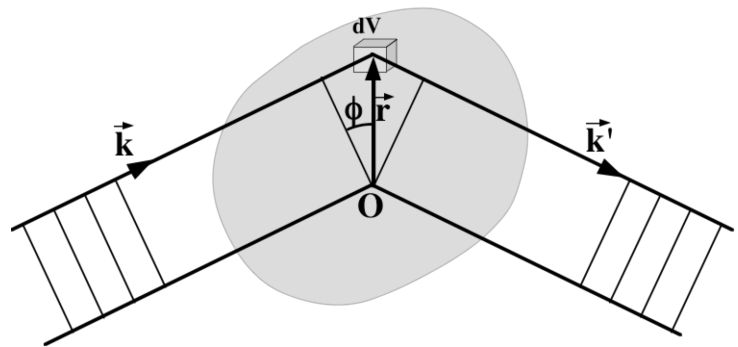
$$d_2 = \frac{a b}{\sqrt{a^2 k^2 + b^2 h^2}} = \frac{2\pi}{\sqrt{k^2/B^2 + h^2/A^2}} = \frac{2\pi}{|G|}$$

in zwei Dimensionen und entsprechend in drei Dimensionen.

### 2.4. Beugung an einem kontinuierlichen Medium

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 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  $n(\vec{r})$  und um den Betrag  $\vec{k} \cdot \vec{r} - \vec{k}' \cdot \vec{r}$  Phasenverschoben.

Die gesamte Amplitude erhalten wir durch Integration über das Volumen des Kristalls

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

$\Delta\vec{k}$  stellt somit die Änderung des Impulses beim Streuprozess dar. Bei elastischer Streuung sind die Beträge der beiden Vektoren gleich. Dies stellt nichts anderes als eine Fourier-Zerlegung der Elektronendichte  $n(\vec{r})$  dar. Da die Elektronendichte periodisch ist

muss die Fouriertransformierte diskret sein. Wir benutzen jetzt die Fourierzerlegung der Elektronendichte

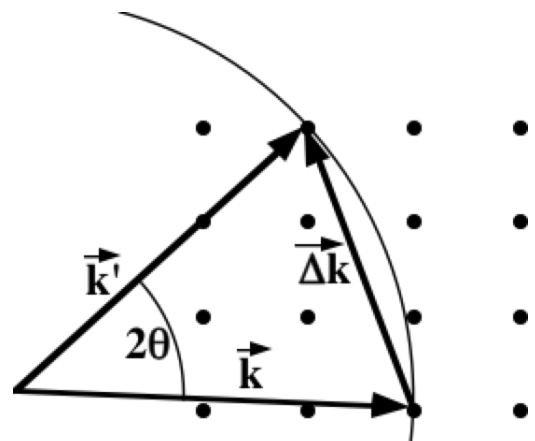
$$F = \int dV \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \exp(i(\vec{G} - \Delta\vec{k}) \cdot \vec{r}) \quad \text{mit} \quad \Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}' .$$

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. D.h. man findet 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, 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.

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  $2\theta$  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 Pulvermethode: man bestrahlt ein Pulver. Da darin all möglichen Orientierungen vorkommen sind immer einige Kristallite richtig orientiert dass Reflexe auftreten. Aus Symmetriegründen ist die gebeugte Röntgenstrahlung in diesem Fall konisch. Offensichtlich eignet sich dieses Verfahren nicht für eine vollständige Strukturbestimmung. Es kann aber verwendet werden um Gitterkonstanten zu bestimmen.

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 mitgedreht. In einem Koordinatensystem, welches an das reziproke Gitter gekoppelt ist wird damit die Ewald-Kugel gedreht und es treten bei bestimmten Orientierungen Reflexe auf.

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 Brillouin-Zonen

Um die Bedingung für das Auftreten von Beugung etwas genauer zu untersuchen schreiben wir die verschiedene Formen der obigen Bedingung. Allgemein gilt die Impulserhaltung

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

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,

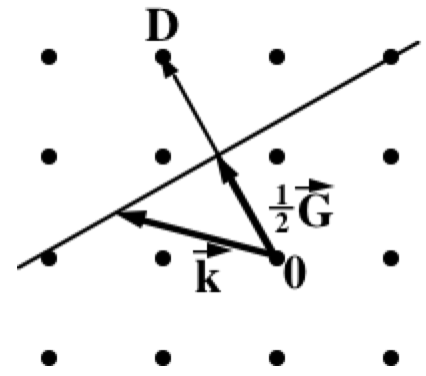
$$2 \vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$$

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



Diese Konstruktion entspricht offenbar gerade der Wigner-Seitz Konstruktion für die Einheitszelle. Wenn wir sie für alle möglichen Streuvektoren anwenden teilen wir den reziproken Raum auf und erhalten eine Elementarzelle, in dessen Zentrum der Gitterpunkt O liegt. Diese zentrale Zelle wird als die erste Brillouin-Zone bezeichnet. Wir werden ihr noch häufig begegnen.

Wir berechnen als Beispiel das reziproke Gitter des primitiv kubischen Gitters. Die Basisvektoren des direkten Gitters sind in diesem Fall die Vektoren  $a\vec{x}$ ,  $a\vec{y}$ , und  $a\vec{z}$ . 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  $-A/2$  bis  $+A/2$ , d.h. von  $-\pi/a$  bis  $+\pi/a$ . Die Form ist ein Würfel. Streuung findet immer dann statt wenn der Wellenvektor des einfallenden Strahls auf der Grenze der ersten Brillouin-Zone liegt.

## 2.6 Streuamplitude: Strukturfaktor und Atomformfaktor

Wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist, erhalten wir für die Streuamplitude

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

wobei N die Anzahl Zellen im Kristall darstellt und  $S_{\vec{G}}$  als Strukturfaktor bezeichnet wird. Der Strukturfaktor ist also die Fouriertransformierte der Streuamplitude über eine Einheitszelle, wobei der Punkt  $\vec{r}=0$  einen Eckpunkt dieser Zelle darstellt. 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.

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

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

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

Wir definieren den Beitrag des einzelnen Atoms

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

als den Atomformfaktor. Die Integration erstreckt sich hier über den gesamten Raum. Der Atomformfaktor entspricht also im wesentlichen der Fouriertransformierten der Elektronendichte und kann in erster Näherung als eine atomare Eigenschaft betrachtet werden.

Mit dieser Definition können wir den Strukturfaktor schreiben als

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

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  $\dot{\mathbf{G}}$  auf dem Weg vom Ursprung des Koordinatensystems zur Position akkumulieren würde.

Wenn wir für die Position des Atoms

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

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

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

und der Strukturfaktor wird

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_{j=1}^s f_j \exp(-i2\pi(v_1x_j + v_2y_j + v_3z_j)).$$

Der Strukturfaktor ist im allgemeinen komplex. Gemessen wird allerdings nicht direkt die gestreute Amplitude, sondern die Intensität, welche gegeben ist durch  $S^*S$  und damit immer reell ist.

Wie oben gezeigt ist die Streuamplitude proportional zur Anzahl  $N$  der Elementarzellen des Kristalls. Die Intensität wird damit proportional zur Grösse des Kristalls. 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 den beiden Atomen bei  $x_1 = y_1 = z_1 = 0$  und  $x_2 = y_2 = z_2 = 1/2$ . Damit wird der Strukturfaktor

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

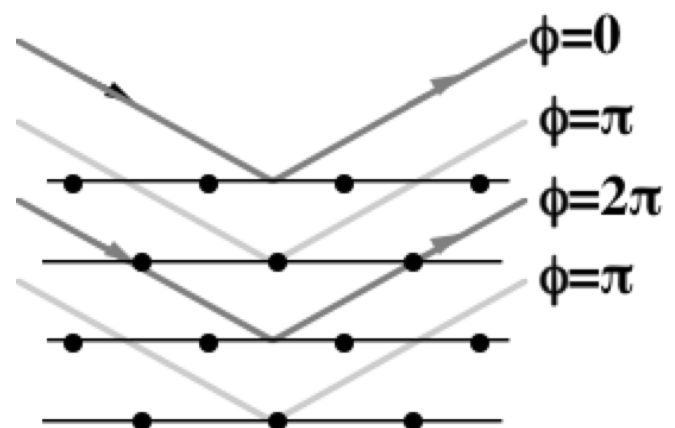
Wir berücksichtigen, dass  $v_i$  ganze Zahlen sein müssen und erhalten somit zwei mögliche Beugungsamplituden:

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

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

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 symmetrie­äquivalent ist. Während der Phasen­unter­schied zwischen zwei Teilwellen, welche an der (100) Ebene reflektiert werden,  $2\pi$  beträgt, ist der Weg­längen­un­ter­schied für die dazwischen­lie­gen­den Ebenen gerade halb so gross. Die Phase beträgt hier somit gerade  $\pi$ . Damit entsteht destruktive Interferenz und der Reflex verschwindet.

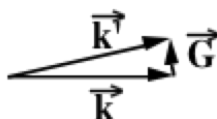


Der Atomformfaktor für ein Atom mit kugelsymmetrischer Elektronendichteverteilung kann vereinfacht werden wenn wir Kugelkoordinaten  $(r, \theta, \phi)$  einführen. Nach Integration über die Winkel erhalten wir

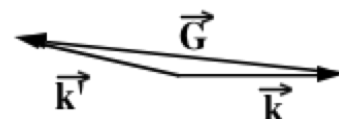
$$f_j = 4\pi \int dr n_j(r) r^2 \sin(Gr)/(Gr) .$$

Für kleine Streuvektoren,  $G \rightarrow 0$ , reduziert sich das Integral auf die Anzahl der Elektronen. Für endliche Streuvektoren berücksichtigt der Atomformfaktor die destruktive Interferenz zwischen Teilen der Elektronendichteverteilung die weit auseinanderliegen. Wir erwarten deshalb, dass der Atomformfaktor kleiner wird, wenn wir Reflexe beobachten, welche einem grossen Streuwinkel entsprechen.

**Vorwärtsstreuung**



**Rückwärtsstreuung**



Wir erwarten deshalb, dass der Atomformfaktor kleiner wird, wenn wir Reflexe beobachten, welche einem grossen Streuwinkel entsprechen.

## 2.7. Temperaturabhängigkeit

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. Wenn wir dies in die Definition des Strukturfaktors einsetzen erhalten wir

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

Wir entwickeln die Exponentialfunktion in eine Taylor-Reihe und erhalten

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

Da  $\dot{G}$  und  $\dot{u}$  statistisch nicht korreliert sind können wir die Mittelwerte einzeln ausrechnen. Aus der Definition von  $\dot{u}$  folgt, dass sein Mittelwert verschwindet.

Für die Mittelung des quadratischen Terms setzen wir

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

wobei die Mittelung des Winkelanteils über alle möglichen Orientierungen läuft:

$$\langle \cos^2 \beta \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi d\beta \cos^2 \beta \sin \beta = \frac{1}{4\pi} 2\pi \left(-\frac{1}{3}\right) \cos^3 \beta \Big|_0^\pi = \frac{1}{3}.$$

Damit erhalten wir

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

Wir betrachten dies als die ersten beiden Terme einer Taylor Reihe und erhalten damit für die Streuintensität

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

$\langle u^2 \rangle$  stellt hier die mittlere quadratische Verschiebung des Atomes dar. Für einen harmonischen Oszillator der Frequenz  $\omega$  können wir diese aus der mittleren Energie berechnen, welche in drei Dimensionen  $\frac{3}{2} kT$  beträgt. Somit

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

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. Bei niedrigen Temperaturen muss auch die Orts-Unschärfe aufgrund der Unschärferelation berücksichtigt werden. Diese ergibt, aufgrund der Nullpunktenergie des harmonischen Oszillators,

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

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.

## 2.8. Materiewellen

Anstelle von Röntgenstrahlen kann man auch Materiewellen für Beugungsuntersuchungen verwenden. Gemäss deBroglie beträgt die Wellenlänge eines Teilchens mit Impuls  $p$

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

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. 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. 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  $\mu\text{m}$  bis zu mehreren Zentimetern.

## 2.9. Das Phasenproblem

Die Streuamplitude

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

ist nichts anderes als die Fouriertransformierte der Elektronendichte, welche man eigentlich messen möchte. Die Fouriertransformation kann relativ einfach und effizient invertiert werden. Leider wird aber in einem Röntgenbeugungsexperiment nicht die Streuamplitude gemessen, sondern die Intensität  $F^*F$ . 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 fällt anschliessend wesentlich einfacher.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass diese aufwendigen Prozeduren in der Zukunft überflüssig werden. So sind seit einigen Jahren 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:

$$F_{\vec{G}} = F_{-\vec{G}}$$

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.