

4 Kristallstrukturen und Beugung

- Ein Kristall ist ein großes Molekül mit periodischer Anordnung von Atomen. Er wird im Ortsraum durch sein Kristallgitter beschrieben. Dabei handelt es sich um eine Anordnung von Punkten, die durch den Gittertranslationsvektor

$$\vec{T} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \quad \text{mit } u_1, u_2, u_3 \in \mathbb{Z} \quad (17)$$

miteinander verknüpft sind. \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 bezeichnen die Kristallachsen.

- Die Gitterpunkte sind so gewählt, dass man durch Anheften einer identischen Basis von Atomen s an den Orten r_j an jeden Gitterpunkt wieder den Kristall erhält.

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3 \quad \text{mit } j = 1, 2, \dots, s \quad \text{und } 0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1 \quad (18)$$

$$\text{Gitter} + \text{Basis} = \text{Kristall} \quad (19)$$

Für jeden Kristall gibt es mehrere Möglichkeiten Gitter und Basis zu wählen.

- Die Kristallachsen heißen primitiv für das kleinste Zellvolumen

$$V_{cell} = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|, \quad (20)$$

für das die Kristallstruktur mit einem Translationsvektor gemäß Glg. (17) und einer Basis in jedem Gitterpunkt konstruiert werden kann.

- Führt man Streuexperimente an einem Kristall durch, so findet man gebeugte Strahlen in jenen Richtungen vor, für die die Beugungsbedingung erfüllt ist. Alternative Formulierungen der Beugungsbedingung sind:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (21)$$

$$\Delta \vec{k} = \vec{G} \quad (22)$$

$$\vec{k} \cdot \frac{\vec{G}}{2} = \left(\frac{\vec{G}}{2} \right)^2 \quad (23)$$

- Das Beugungsbild ist ein Bild des reziproken Gitters. Dabei handelt es sich um ein Punktgitter im Fourierraum. Die Punkte sind durch den reziproken Gittervektor

$$\vec{G} = \nu_1 \vec{b}_1 + \nu_2 \vec{b}_2 + \nu_3 \vec{b}_3 \quad \text{mit } \nu_1, \nu_2, \nu_3 \in \mathbb{Z} \quad (24)$$

$$\begin{aligned}
\vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \\
\vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \\
\vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}
\end{aligned} \tag{25}$$

miteinander verknüpft, \vec{b}_1 , \vec{b}_2 und \vec{b}_3 bezeichnen die reziproken Translationsvektoren (alle \vec{b}_i primitiv \Leftrightarrow alle \vec{a}_i primitiv).

- Glg. (23) besagt, dass konstruktive Interferenz auftritt, wenn der Wellenvektor der einfallenden Welle auf der Begrenzungsfläche einer Brillouin-Zone endet. Die erste Brillouin-Zone ist die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters. Alle weiteren Brillouin-Zonen werden analog mit weiter entfernten Gitterpunkten konstruiert.
- Die Amplitude des Feldvektors der gestreuten elektromagnetischen Welle ist proportional zur Streuamplitude F und zum Strukturfaktor $S_{\vec{G}}$,

$$F = \int_{\text{Kristall}} n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) dV \propto \int_{\text{Zelle}} n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) dV = S_{\vec{G}} \tag{26}$$

Schreibt man die Elektronendichte in der Einheitszelle als Überlagerung der Beiträge der einzelnen Atome in der Zelle,

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^s n_j(\vec{r} - \vec{r}_j), \tag{27}$$

so lässt sich der Strukturfaktor als Summe ausdrücken:

$$S_{\vec{G}} = \sum_{i=1}^s f_j \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) = \sum_{i=1}^s f_j \exp[-2\pi i(x_j v_1 + y_j v_2 + z_j v_3)] \tag{28}$$

$$f_j = \int n_j(\vec{\rho}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}) dV \quad \text{mit} \quad \vec{\rho} = \vec{r} - \vec{r}_j. \tag{29}$$

f_j bezeichnet den Atomformfaktor.

- An den Nullstellen des Strukturfaktors ist die gestreute Intensität gleich Null, auch dann, wenn \vec{G} exakt ein reziproker Gittervektor ist. Daher kann es sein, dass bei einem Beugungsexperiment nicht alle reziproken Gitterpunkte sichtbar sind und es noch weitere mit Intensität Null gibt. Dies kommt daher, dass sich geometrisch bedingt bestimmte Reflexionen von Atomen in der Einheitszelle destruktiv überlagern können.
- Zusammenfassend lassen sich aus Streuexperimenten folgende Erkenntnis-

se gewinnen: Aus den Positionen der Peaks können die reziproken Gittervektoren bestimmt werden und durch inverse Fouriertransformation das direkte Gitter. Aus der Intensität der Peaks lassen sich Aussagen über die Zusammensetzung der Basis machen. Hier fließen Anzahl und Verteilung der atomaren Elektronen ein, aber auch die Wellenlänge und der Streuwinkel der Strahlung.