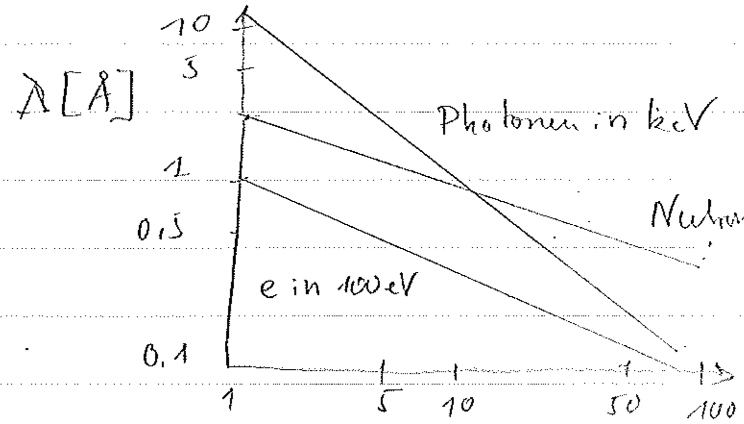
2.2 Strukturbestimmung

Detaillierte Kenntnisse über Kristallstruktur erhält man durch Beugungs- od. Streuexperimenten mit Röntgenstrahlen (Photonen), Neutronen oder Elektronen, wobei die Wellenlänge der Strahl vergleichbar mit der Gitterkonstante sein sollte.

Fig. 2.11



Röntgenbeugung durch Kristalle wurde 1912 durch M. v. Laue entdeckt und auch beschrieben. Für den Nachweis, daß es sich bei Röntgenstrah. um sehr kurzwelliges Licht handelt erhielt Laue 1914 den Nobelpreis.

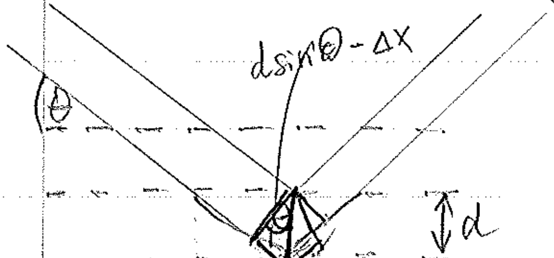
William Henry Bragg, 1862-1942
William Lawrence Bragg, 1890-1971

a.) Bragg-Theorie

Fig 2.12

Eine einfachere und für die Strukturanalyse eingängigere Erklärung lieferte W.L. Bragg zusammen mit seinem Vater W.H. Bragg (Nobelpreis 1915):

Beobachtete Beugungsmaxima entstehen durch Interferenz der an den Gitterebenen (Netzebenen) des Kristalls gestreuten Strahl.



Interferenzmaxima:

$$2d \cdot \sin\theta = m\lambda \quad (\text{Bed. } \lambda < 2d)$$

Bragg Theorie: $\rightarrow$ Bestimmung der Netzebenen-Abstände

$\rightarrow$ aus Vermessung vieler Netzebenenabstand $\Rightarrow$ Gitter-Typ.

b) Netzebenen in Kristallen und Miller-Indizes

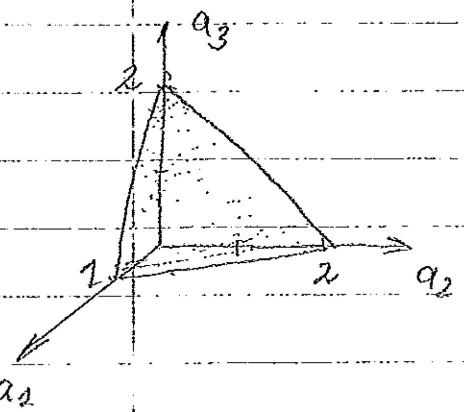


Fig 2.13

3 nicht auf einer Gerade liegende Punkte spannen eine Ebene auf:

1) definiert durch Schnittpunkte mit (Basis)vektoren. (Translations-)
Achsenabschnitte in Einheiten der Basisvektoren:
$(n_1, n_2, n_3) = (1, 2, 2)$

2) Man bildet die reziproken Werte
$h' = 1/n_1 \quad k' = \frac{1}{n_2} \quad l' = 1/n_3$
$\rightarrow h'k'l' = (1 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$

3) Multiplikation mit ganzer Zahl p.
$\rightarrow$ Tripel teilerfremder Zahlen:
$p \cdot (h', k', l') = (h, k, l) \quad \rightarrow (hkl) = (2\ 1\ 1)$

Bem.: 1) Neg. Achsenabschnitte $\rightarrow \bar{h}$

2)
Netzebenenabstände der Schar (hkl) in kubischen Gittern:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

(nur kubische Gitter)

C.) Allgemeine Streutheorie (nach Max v. Laue)

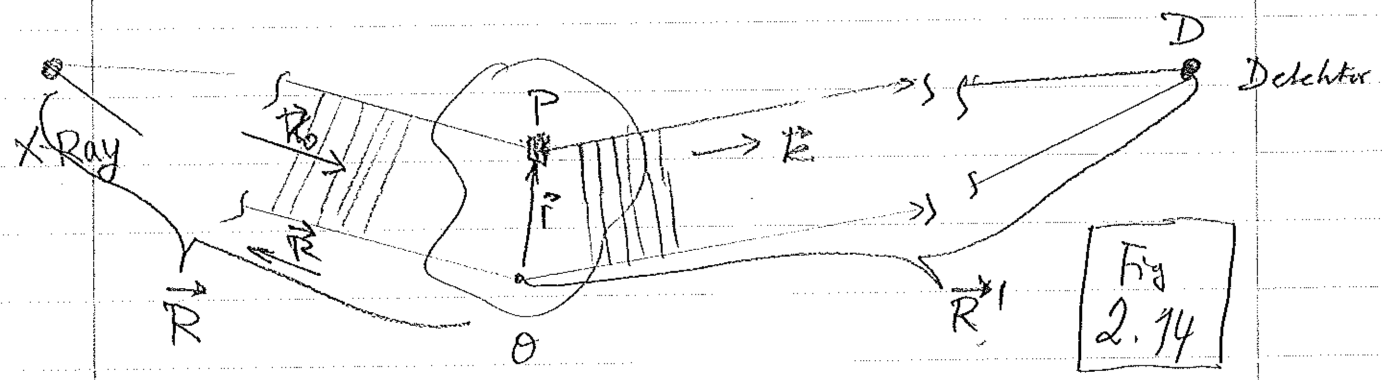


Fig 2.14

(1) Bei genügend großem Abstand zw. Röntgenquelle und und Probe kann die einfallende Welle als ebene Welle betrachtet werden

(2) Elektr. Feld der Röntgenstrahl versetzt Elektronen der Atome in Schwingung → Elektronen im Streuer (hier P) sind Ausgangspunkt von Elementarwellen, die am Detektor D interferieren. Verteilung der Elektronen durch Streudichte verteilung $\rho(\vec{r})$ charakterisiert.

Vom Detektor gemessene Reflexe $\sim I \sim |E|^2$ (E = elektr. Feld)

Elektrisches Feld $E_i(\vec{r},t)$ am Pkt P:

$$E_i(\vec{r},t) = E_0\, e^{i(k_0(\vec{r}-\vec{R}) - i\omega_0 t)}$$

Feld der gestreuten Kugelwelle in $\vec{R}'$ (Detektor):

$$E_S = E_i(\vec{r},t)\cdot \rho(\vec{r})\, \frac{e^{[i\vec{k}(\vec{R}'-\vec{r}) - i\omega_0 t]}}{|\vec{R}'-\vec{r}|}$$

(gilt nur für Einfachstreuung ≙ Born'schen Näherung)

Für große Entfernungen des Detektors zum Streuzentrum P, kann die gestreute Welle wiederum als ebene Welle betrachtet werden:

$$E_s(\vec{R}',t) = E(\vec{r},t)\,\rho(\vec{r})\,\frac{1}{|\vec{R}'|}\,e^{i\vec{k}(\vec{R}'-\vec{r})}\,e^{-i\omega_0 t}$$

wobei für alle Streuzentren P im Probekörper der Streuvektor $\vec{k}$ näherungsweise konstant bleibt.

$$E_s(\vec{R}',t) = \underbrace{\frac{E_0}{|\vec{R}'|}\cdot e^{i(\vec{k}\vec{R}'-\vec{k}_0\vec{R})}}_{\text{konstanter Faktor}}\cdot e^{i\omega_0 t}\cdot \rho(r)\, e^{i(\vec{k}_0-\vec{k})\vec{r}}$$

Integriert man über alle Streuvolumina erhält man:

$$E_s^{tot}(\vec{R}',t) \sim e^{i\omega_0 t}\cdot \underbrace{\int_{Vol} \rho(r)\, e^{i(\vec{k}_0-\vec{k})\vec{r}}\, d\vec{r}}_{\substack{\text{Fourier-Trsf. der Streudichteverteilg}\\ \text{bezgl. } \vec{K}=\vec{k}-\vec{k}_0 \text{ Impulsübertrag}}}$$

Gemessene Intensität $I_s(\vec{K}) \sim |E_s|^2 \sim \left|\int \rho(r)\, e^{-i\vec{K}\vec{r}}\, d\vec{r}\right|^2$

$$\vec{K} = \text{Streuvektor} = \vec{k}-\vec{k}_0$$

Da die Streuintensität keine Phaseninformation mehr enthält ist eine Rücktransformation nicht möglich. Stattdessen wird $I_s(\vec{K})$ mit Beugungsmuster verschiedener Kristallstrukturen verglichen ...

d.) Streudichteverteilung für periodische Strukturen

(i) 1-dim Gitter: $\circ \cdots \overbrace{\circ \cdots \circ}^{a} \cdots \circ$

$$\rho(x) = \rho(x + n a) \quad \text{mit } n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \ldots$$

$\rho(x)$ läßt sich als Fourier-Reihe darstellen:

$$\rho(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \rho_n \, e^{i\left(n \cdot \frac{2\pi}{a} x\right)}$$

(ist invariant unter der Translation $x_m = m a$)

Damit $\rho(x)$ reell ist muß: $\rho_{-n}^* = \rho_n$

(ii) 3-dim Gitter:

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{R}) \quad \text{mit } \vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

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

mit $\boxed{\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{R} = 2\pi \cdot m}$ aufgrund der Periodizität.

Die Vektoren $\vec{G}_{hkl}$ lassen sich allg. mit Basis $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ darstellen:

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

Die $\vec{b}_i$ legen neues, i.a. schiefwinkliges Koord. Syst. fest. Jeder Vektor $\vec{G}_{hkl}$ präsentiert Punkt eines Gitters das als <u>reziprokes Gitter</u> bezeichnet wird.

e) Reziprokes Gitter:

Wegen $\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{R} = 2\pi \cdot m$ findet man für die $\vec{b}_i$:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad \text{d.h. } b_i \perp a_j$$

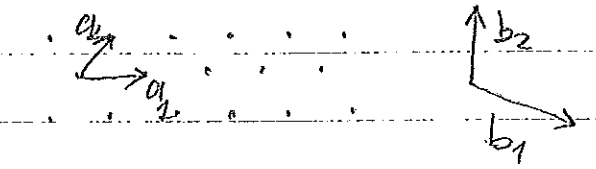
damit ergibt sich dann für die $\vec{b}_i$:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_{EZ}} \cdot \left(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3\right) \qquad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_{EZ}} \cdot \left(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2\right)$$

$$\vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{V_{EZ}}\right) \cdot \left(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1\right) \qquad \text{mit } V_{EZ} = \left(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2\right) \vec{a}_3$$

$= \text{Vol. der EZ.}$

Bsp.:



s. a. $\boxed{\text{Fig. 2.15}}$

Für kubisches Gitter:

$$|\vec{a}_i| = a \qquad V_{EZ} = a^3$$

$\rightarrow$ Reziprokes Gitter: $|\vec{b}_i| = \frac{2\pi}{a}$

$$|\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{a} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

mit $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ $\qquad = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$

Interpretation:

- Vektoren des reziproken Gitters sind Wellenvektoren, die ebene Wellen mit Periodizität des 3D Gitters beschreiben.
- Reziproker Gittervektor $\vec{G}_{hkl}$ $\perp$ auf Netzebene $(h\,k\,l)$

$|\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$ Abstand der Netzebenen

$\Rightarrow$ G_{hkl} repräsentiert Netzebenenschar.