

2. Struktur von Festkörpern

2.1 Kristallisation von Festkörpern

Bevor es einen Festkörper gibt, muss es zur Kristallbildung kommen. Bis auf einige Ausnahmen (Gläser, amorphe Substanzen, Polymere, Zufallslegierungen) sind **alle** Festkörper Kristalle, wenn auch zumeist mikroskopisch kleine. Z.B. sind alle Metalle, mit denen wir es im Alltag zu tun haben, aus Kristalliten aufgebaut. Es ist eine Erfahrungstatsache, dass der kristalline Zustand der thermodynamisch stabilste ist. Bei vielen der genannten ungeordneten Systeme gibt es auch zumindest eine Nahordnung; allerdings ist, zum Beispiel durch plötzliches Erstarren aus der Schmelze, die Ausbildung der Fernordnung unterblieben. Beim Glaszustand handelt es sich in der Regel nicht um ein absolutes Minimum der potenziellen Energie, sondern um ein relatives Minimum, aus dem das System bei niedriger Temperatur wegen einer Potentialbarriere nicht heraus kann. Es ist also ein metastabiler und nicht der thermodynamisch stabilste Zustand.

In dieser Einführung ist eine Beschränkung auf den kristallinen Zustand sinnvoll, denn die Translationsvarianz erlaubt die Bestimmung vieler Eigenschaften von 10^{23} Teilchen (z.B. Normalschwingungen von Kristallen), während andererseits ein Molekül mit 1000 Atomen schon Probleme bereiten würde.

Die Kristallbildung setzt eine Lokalisierung der Kerne voraus, was für kleine Massenverhältnisse m/M_k gesichert scheint. Für $m \simeq M_k$ würde kondensierte Materie sehr wahrscheinlich keine feste räumliche Struktur annehmen. Eine einheitliche Begründung der Tendenz zur Kristallbildung ist nicht bekannt. Sie erfordert die Lösung der Schrödinger-Gleichung für $\sim 10^{23}$ wechselwirkende Teilchen, aus denen typischerweise makroskopische Objekte aufgebaut sind. Dies ist ein äußerst schwieriges Problem. Für "kleine" Systeme ($\sim 10^3$ Teilchen) sind Computersimulationen möglich (Molekulardynamik).

Wir untersuchen hier nicht das Problem der Kristallisation, welche wir als gegeben voraussetzen. Vielmehr wenden wir uns den geometrischen Eigen-

schaften des idealen Kristalls zu.

2.2 Kristallsystem, Kristallgitter und Kristallstruktur

Der ideale Kristall ist unendlich ausgedehnt, füllt also den gesamten Raum durch periodische Wiederholung desselben Motivs (oder Bauelements, d.h. gleiches Atom oder gleiche Atomgruppen). Periodizität bedeutet Translationsinvarianz. Man unterscheidet Kristall-System, Kristall-Gitter und Kristall-Struktur. Die Zahl der möglichen Kristall-Strukturen ist unendlich, zur Zeit sind etwa 400000 bekannt (eine enorme Vielfalt ist möglich durch binäre, ternäre, quaternäre usw. Verbindungen).

Ein **Kristall-Gitter** besteht aus Gitterpunkten im Raum, beschrieben durch Angabe des Ortsvektors zu diesen Punkten. In Dimension \mathbf{d} sind die Gittervektoren als Linearkombination von \mathbf{d} linear unabhängigen Basisvektoren darstellbar:

$$\vec{\mathbf{R}}_{\vec{\mathbf{n}}} = \sum_{i=1}^{\mathbf{d}} \mathbf{n}_i \vec{\mathbf{a}}_i \quad \text{mit} \quad \vec{\mathbf{n}} = (\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \dots, \mathbf{n}_{\mathbf{d}}), \quad \mathbf{n}_i \in \mathbb{Z}. \quad (2.1)$$

Die Basisvektoren $\vec{\mathbf{a}}_j$ spannen die **Einheitszelle** auf (sie müssen nicht in rechtem Winkel zueinander stehen). Das Volumen der Einheitszelle ist

$$\begin{aligned} \text{für } \mathbf{d} = 2 & \quad \mathbf{V}_{\text{ez}} = |\vec{\mathbf{a}}_1 \times \vec{\mathbf{a}}_2|, \\ \text{für } \mathbf{d} = 3 & \quad \mathbf{V}_{\text{ez}} = |\vec{\mathbf{a}}_1 \cdot (\vec{\mathbf{a}}_2 \times \vec{\mathbf{a}}_3)|. \end{aligned} \quad (2.2)$$

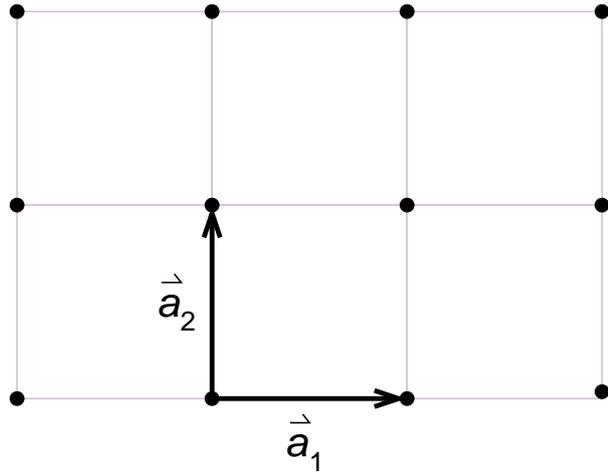
In anderer Schreibweise kann man das Volumen in $\mathbf{d} = 3$ auch so berechnen:

$$\mathbf{V} = |\det(\vec{\mathbf{a}}_1 \vec{\mathbf{a}}_2 \vec{\mathbf{a}}_3)|. \quad (2.3)$$

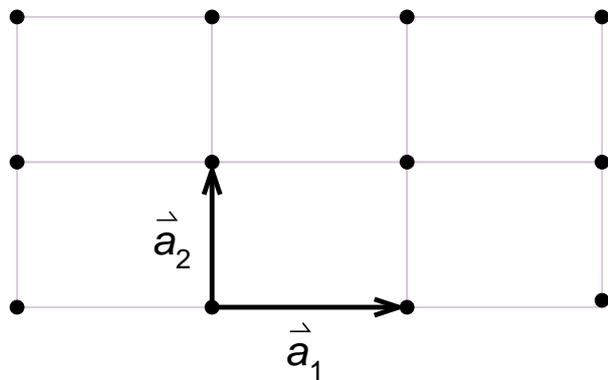
Die **primitive Einheitszelle** ist die kleinste Einheitszelle, mit der der Raum gefüllt werden kann. In $\mathbf{d} = 2$ funktioniert das z.B. nicht mit gleichseitigen Fünfecken; es geht mit Quadraten, Rechtecken, Parallelogrammen und regelmäßigen Sechsecken. Man kann mathematisch beweisen, dass es für $\mathbf{d} = 2$ und $\mathbf{d} = 3$ nur Kristall-Gitter mit zwei-, drei-, vier- oder sechszähliger Drehsymmetrie (Rotationssymmetrie) geben kann. Eine Drehachse heißt \mathbf{n} -zählig, wenn das Gitter bei Rotation in Schritten von $2\pi/\mathbf{n}$ um diese Achse in sich übergeführt wird. Gemäß dieser Symmetrie unterscheidet man verschiedene **Kristallsysteme**.

Für $\mathbf{d} = 2$ gibt es vier Kristallsysteme:

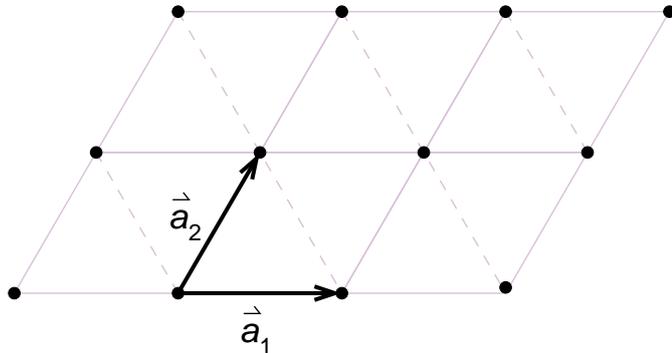
1) Das quadratische System mit $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2$, $\alpha_1 = 90^\circ$. Die Einheitszelle besteht aus Quadraten, hat eine vierzählige Drehsymmetrie, Spiegelsymmetrie an zwei Achsen und Inversionssymmetrie (Punkt-Spiegelung am Inversionszentrum).



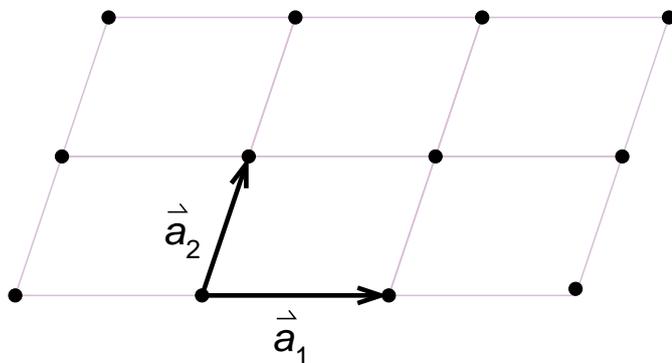
2) Das rechteckige System mit $\mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2$, $\alpha_1 = 90^\circ$. Die Einheitszelle besteht aus Rechtecken, und das Gitter hat Spiegelsymmetrie an zwei Achsen sowie Inversionssymmetrie.



3) Das hexagonale System (Dreiecksgitter) mit $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2$, $\alpha_1 = 60^\circ$. Die Einheitszellen sind Rauten, das Gitter hat eine sechszählige Drehsymmetrie, Spiegelsymmetrie bezüglich drei Achsen und Inversionssymmetrie.



4) Das schiefwinklige System mit $\mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2$, $\alpha_1 \neq 90^\circ$. Die Einheitszellen sind Parallelogramme, und es gibt nur die Inversionssymmetrie.



Zu jedem Kristall-System gehören eventuell mehrere **Kristall-Gitter** oder **Bravais-Gitter**.

Bravais-Gitter

Das Bravais-Gitter bezeichnet das Periodizitätsgitter \mathbf{R} , an dessen Punkten Kopien von elementaren Bausteinen (bestehend aus Atomen, Molekülen, ...) angehängt sind. Dabei hat die Menge \mathbf{R} folgende Eigenschaft ((a) und (b) sind äquivalent):

(a) \mathbf{R} ist eine (unendliche) Menge von diskreten Punkten mit einer Anordnung und Orientierung, die exakt genauso erscheint, unabhängig davon, von welchem Punkt aus man sie betrachtet.

(b) \mathbf{R} enthält genau die Punkte

$$\vec{\mathbf{R}} = n_1 \vec{\mathbf{a}}_1 + n_2 \vec{\mathbf{a}}_2 + n_3 \vec{\mathbf{a}}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z} \quad (2.4)$$

und $\vec{\mathbf{a}}_1, \vec{\mathbf{a}}_2, \vec{\mathbf{a}}_3$ sind linear unabhängige Vektoren.

Die Vektoren $\vec{\mathbf{a}}_1, \vec{\mathbf{a}}_2, \vec{\mathbf{a}}_3$ wie in (b) sind nicht eindeutig bestimmt. Jeder Satz $\vec{\mathbf{a}}_1, \vec{\mathbf{a}}_2, \vec{\mathbf{a}}_3$, der das Bravais-Gitter nach (b) erzeugt oder aufspannt, konstituiert sogenannte **primitive Vektoren** (Translationen). Das von den primitiven Gittervektoren aufgespannte Parallelepipid heißt **Elementarzelle** des Gitters. Ebenso wie primitive Gittervektoren nicht eindeutig bestimmt sind, so ist eine Elementarzelle nicht eindeutig.

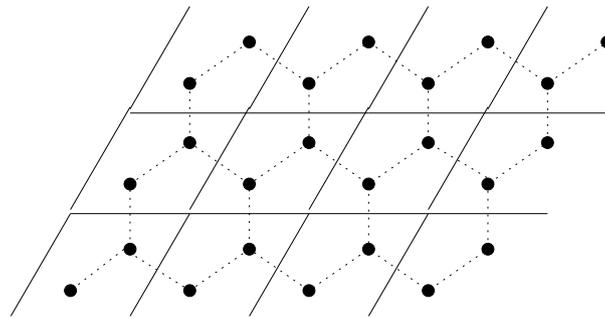
Bemerkungen

- Die Menge aller Translationen, unter denen ein Kristall invariant ist, bildet eine Vektorgruppe, die Translationsgruppe des Kristalls.
- Sind $\vec{\mathbf{a}}_1, \vec{\mathbf{a}}_2, \vec{\mathbf{a}}_3$ primitiv, so sind die

$$\vec{\mathbf{a}}'_i = \sum_j m_{ij} \vec{\mathbf{a}}_j, \quad (2.5)$$

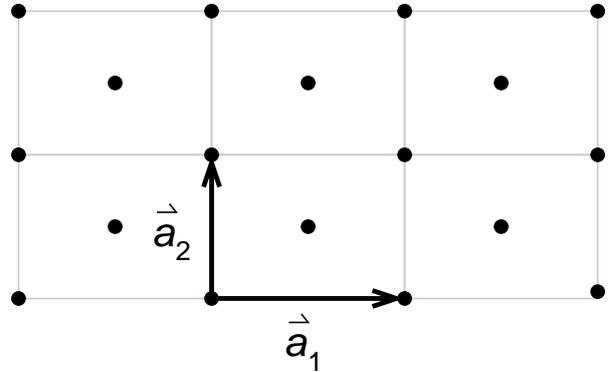
primitiv genau dann, wenn $m_{ij} \in \mathbb{Z}$ und $\det(m_{ij}) = \pm 1$. (Zum Beweis benutzt man die Kramer'sche Regel).

Beispiel: Liegt mit dem Bienenwabengitter ein Bravaisgitter vor?



Nein, aber ein Bravaisgitter mit zweiatomiger Basis: $\vec{a}_1 = (1, 0)$ und $\vec{a}_2 = (1/2, \sqrt{3}/2)$.

In zwei Dimensionen gibt es nun neben dem einfachen rechtswinkligen Gitter auch noch das zentriert-rechtwinklige Gitter, bei dem sich noch zusätzlich im Zentrum jedes Rechtecks ein Gitterpunkt befindet. Zwar erscheint es als spezielles Schiefwinkliges Gitter, aber weil es alle Symmetrieeigenschaften des rechtwinkligen Systems hat, wird es als *eigenes Bravais-Gitter innerhalb des rechteckigen Kristallsystems* aufgefasst.



Unterschied Kristallsystem / Bravaisgitter

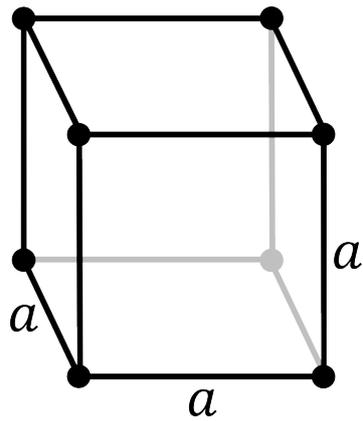
Eine beliebige Symmetrieeoperation eines Bravaisgitters kann zusammengesetzt werden aus einer Translation $T_{\vec{R}}$ um einen Gittervektor \vec{R} und eine Symmetrieeoperation, die mindestens einen Gitterpunkt unverändert lässt. Also hat die volle Symmetriegruppe des Bravaisgitters nur folgende Operationen:

- 1) Translationen um einen Gittervektor des Bravaisgitters
- 1) Operationen, die einen Punkt des Gitters invariant lassen
- 1) Operationen, die durch sukzessive Anwendung von Operationen des Typs 1) und 2), zusammengefasst werden können.

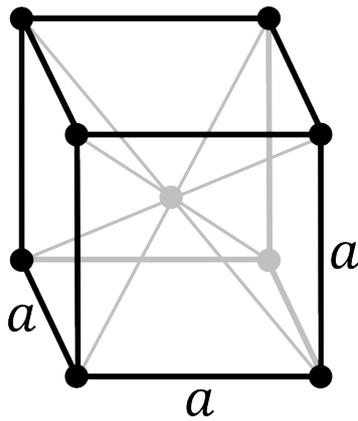
In einer allgemeinen Kristallstruktur können Symmetrieeoperationen hinzukommen, die nicht zu 1) bis 3) gehören, und zwar Schraubenachsen und Gleitebenen.

Für $d = 3$ gibt es 7 Kristall-Systeme und 14 Bravais-Gitter:

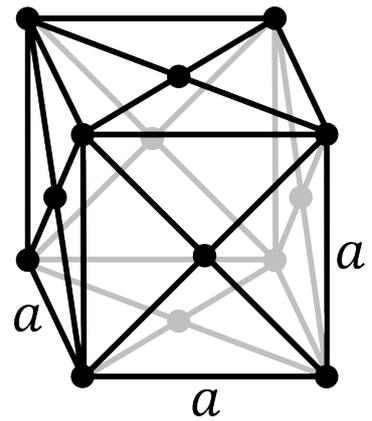
- 1) Das **kubische** System mit einem Würfel als (konventioneller) Einheitszelle, d.h. $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 = \mathbf{a}_3 = \mathbf{a}$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$ und drei zugehörigen Bravaisgittern.



einfach kubisch (sc)

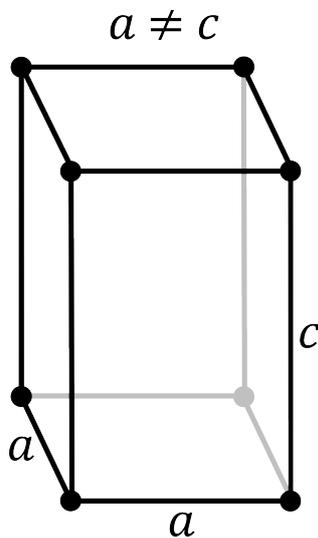


kubisch raumzentriert
(bcc)

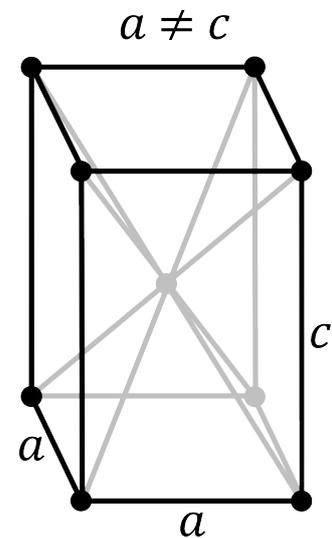


kubisch flächenzentriert
(fcc)

2) Das **tetragonale** System mit einem Quader mit quadratischer Grundfläche als Einheitszelle, d.h. $a_1 = a_2 \neq a_3$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$ und zwei Bravaisgittern.

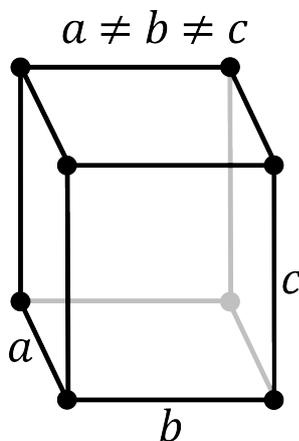


einfach tetragonal

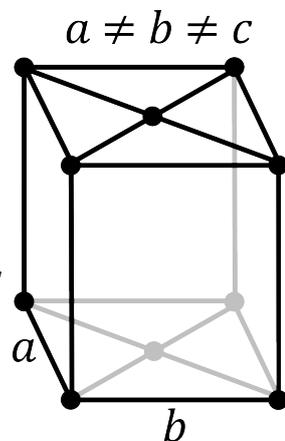


tetragonal raumzentriert

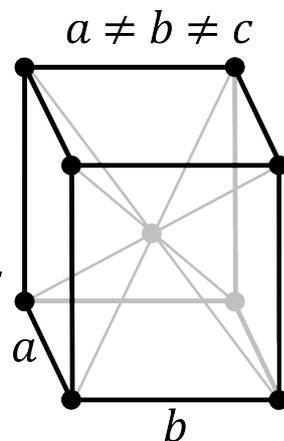
3) Das **orthorhombische** System mit einem beliebigen Quader als Einheitszelle, d.h. $a_1 \neq a_2 \neq a_3$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$ und vier Bravaisgittern.



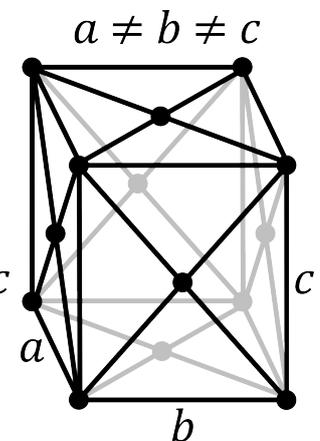
einfach
orthorhombisch



orthorhombisch
basiszentriert

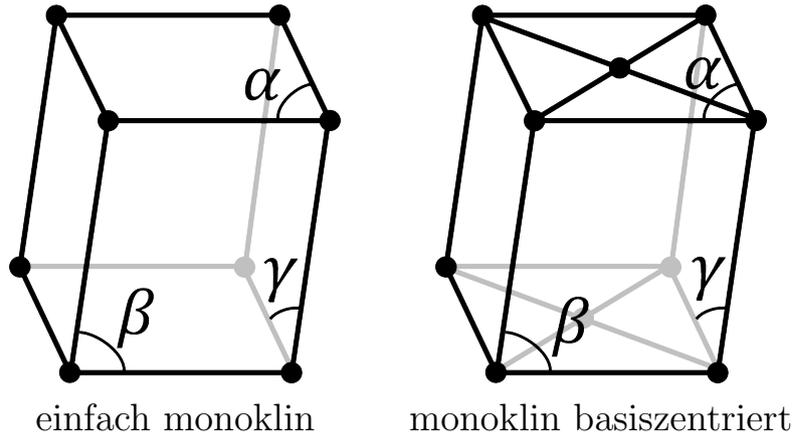


orthorhombisch
raumzentriert

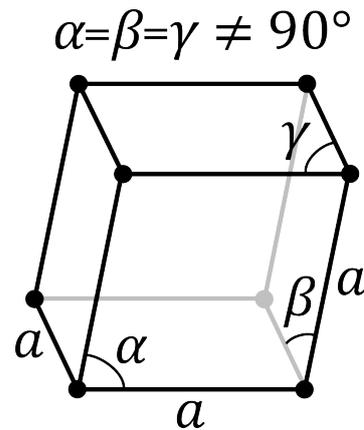


orthorhombisch
flächenzentriert

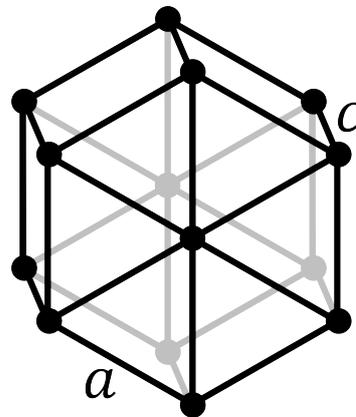
4) Das **monokline** System mit einem Parallelepiped mit rechteckiger Grundfläche als Einheitszelle: $a_1 \neq a_2 \neq a_3$, $\alpha_1 = \alpha_3 = 90^\circ \neq \alpha_2$ und zwei Bravaisgittern.



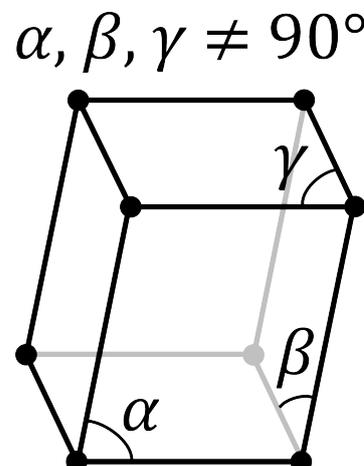
5) Das **rhomboedrische** System mit einem Rhomboeder als Einheitszelle (die Seitenflächen sind gleichseitige Rauten) d.h. $a_1 = a_2 = a_3$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq 90^\circ$ und nur einen Bravaisgitter.



6) Das **hexagonale** System mit einem Parallelepiped aus gleichseitigen Rauten und 4 Rechtecken als Einheitszelle. d.h. $a_1 = a_2 \neq a_3$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ$, $\alpha_3 = 120^\circ$ und nur einen Bravaisgitter.



7) Das **trikline** System mit beliebigem Parallelepiped als Einheitszelle, d.h. $a_1 \neq a_2 \neq a_3$, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \neq 90^\circ$ und nur einen Bravaisgitter.



Punktgruppe und Raumgruppe

Zusätzlich zur Translationsinvarianz haben die Gitter noch **Punktsymmetrien** d.h. es gibt bestimmte diskrete Operationen, die das Gitter unter Festhaltung eines Punktes (des Ursprungs) in sich überführen, z.B. Rotationen um bestimmte Achsen und diskrete Winkel, Spiegelungen an Ebenen, Inversion (d.h. Transformationen $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \rightarrow (-\mathbf{x}, -\mathbf{y}, -\mathbf{z})$). Diese Operationen bilden mathematisch eine Gruppe bezüglich ihrer Hintereinanderausführung, die sogenannte **Punktgruppe**. Die Gesamtheit aller Symmetrieoperationen des Gitters (d.h. Gitter-Translationen plus Punktgruppenoperationen einschließlich Kombinationen von beiden) bilden die sogenannte **Raumgruppe** (space group) des Gitters.

Je nachdem, ob man den vollständigen Kristall oder nur das Bravais-Gitter bezüglich der vollen Raumgruppe oder der eingeschränkten Punktgruppe untersucht, ergeben sich verschiedene Klassifikationen (angegeben ist jeweils die Zahl in drei Dimensionen, mit Zahl in zwei Dimensionen in Klammern):

	Bravais-Gitter (mit kugelsymmetrischer Basis)	Kristall-Struktur (mit Basis beliebiger Symmetrie)
Punkt-Gruppe	Kristallsysteme 7 (4)	Kristallklassen 32 (13)
Raum-Gruppe	Kristallgitter/Bravaisgitter 14 (5)	Raumgruppen 230 (17)

Die 230 Raumgruppen sind in den International Tables for Crystallography, Volume A Space Group Symmetry, Herausgeber Th. Hahn, Springer 2005 aufgeführt und charakterisieren die Symmetrieeigenschaften der Kristalle vollständig. Für die Angabe einer Kristallstruktur genügt dann die Angabe des internationalen Raumgruppensymbols bzw. der Raumgruppennummer und der Wyckoffposition, d.h. der fraktionalen Koordinaten in der Zelle.

Es würde zu weit führen, die Punktgruppen in Detail zu besprechen. Als ein Beispiel betrachten wir die Punktgruppe für das kubische System. Die folgenden Operationen führen einen Würfel und damit auch ein kubisches Gitter in sich über: Drehungen um $90^\circ = \frac{2\pi}{4}$ um 3 vierzählige Achsen (durch die Seitenmitten des Würfels), Drehungen um $120^\circ = \frac{2\pi}{3}$ um 4 dreizählige Drehachsen (Raumdiagonalen) und Drehungen um $180^\circ = \pi$ um 6 zweizählige Achsen (um die Diagonalen durch zwei gegenüberliegende Kantenmitten), und diese 24 Operationen bilden gerade die sogenannte

Oktaedergruppe O . Zusätzlich gibt es noch die Inversion (Punktspiegelung am Ursprung), sodaß die kubische Symmetriegruppe O_h (Oktaedergruppe plus Inversion) 48 Elemente enthält.

Die Symmetriegruppen der Kristallsysteme in $d = 3$ sind in Schoenflies-Notation:

triklin	S_2
monoklin	C_{2h}
orthorhombisch	D_{2h}
tetragonal	D_{4h}
rhomboedrisch	D_{3d}
hexagonal	D_{6h}
kubisch	O_h

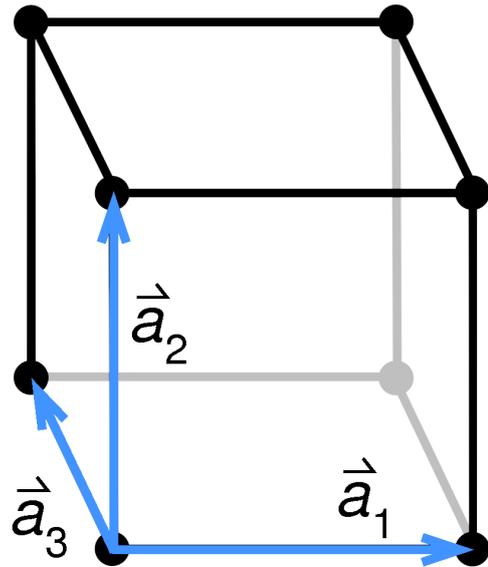
Dabei geben die Symbole die Klassifikation nach Drehachsen bzw. Hauptspiegelebenen an: S_j j -zählige Drehinversionsachse, C_j j -zählige Drehachse ($j = 2, 3, 4, 6$), h bedeutet eine Spiegelebene senkrecht zur j -zählige Drehachse, D_j j zweizählige Drehachsen senkrecht zu einer j -zähligen Hauptdrehachse, O vier drei- und drei vierzählige Drehachsen wie im Oktaeder.

Primitive Einheitszelle und Wigner-Seitz-Zelle

In einigen der Bravaisgitter existieren in der charakteristischen Einheitszelle noch zusätzliche Gitterpunkte, die zentriert sind entweder räumlich im Mittelpunkt der Zelle (raumzentriert) oder in den Mittelpunkten der 6 Oberflächen der Zelle (flächenzentriert) oder in den Mittelpunkten der beiden Grundflächen (basiszentriert). Die **primitive**, d.h. kleinstmögliche **Einheitszelle** oder **Elementarzelle** ist dann nicht mehr die für das System und seine Symmetrie charakteristische **konventionelle Einheitszelle**.

Am Beispiel der drei kubischen Gitter sind primitive und konventionelle Einheitszellen folgendermaßen:

1) Einfach-kubisches Gitter: Jeder Gitterpunkt hat 6 nächste Nachbargitterplätze (die **Koordinationszahl**, d.h. die Anzahl der nächsten Nachbarn eines Bravaisgitters zu einem vorgegebenen Punkt, ist 6). Die sinnvollste primitive Einheitszelle entspricht der konventionellen Einheitszelle und ist damit ein Würfel der Kantenlänge \mathbf{a} . Aufgespannt wird die primitive Einheitszelle von Verbindungsvektoren zu nächsten Nachbar-Gitterpunkten; im kartesischen Koordinatensystem

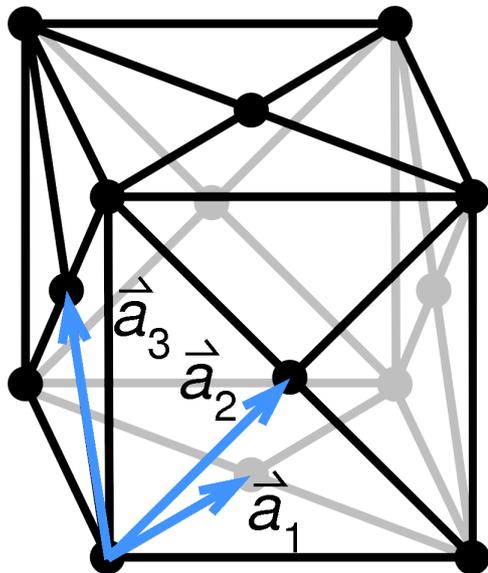


$$\vec{\mathbf{a}}_1 = \mathbf{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{\mathbf{a}}_2 = \mathbf{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{\mathbf{a}}_3 = \mathbf{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Das Volumen der primitiven Einheitszelle ist

$$V_{\text{pEZ}} = |\vec{\mathbf{a}}_1 \cdot (\vec{\mathbf{a}}_2 \times \vec{\mathbf{a}}_3)| = \left| \det \begin{pmatrix} \mathbf{a} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{a} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{a} \end{pmatrix} \right| = \mathbf{a}^3$$

2) Kubisch-flächenzentriertes Gitter: Eine mögliche primitive Einheitszelle wird wieder durch Verbindungsvektoren zu nächsten Nachbarn aufgespannt; zu jedem Gitterpunkt gibt es 12 nächste Nachbarn.



Mögliche $\vec{\mathbf{a}}_i$ sind:

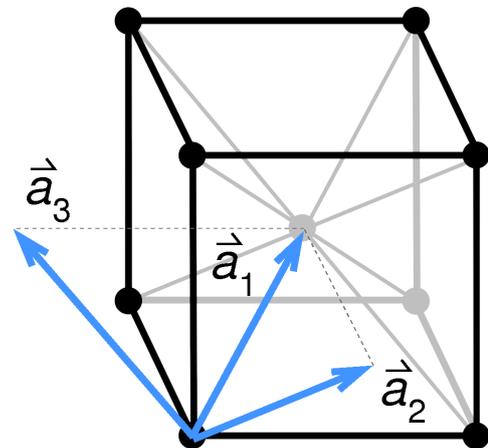
$$\vec{\mathbf{a}}_1 = \frac{\mathbf{a}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{\mathbf{a}}_2 = \frac{\mathbf{a}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{\mathbf{a}}_3 = \frac{\mathbf{a}}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Die Form der primitiven Einheitszelle ist rhomboedrisch. Volumen der primitiven Einheitszelle:

$$V_{\text{pEZ}} = |\vec{\mathbf{a}}_1 \cdot (\vec{\mathbf{a}}_2 \times \vec{\mathbf{a}}_3)| = \frac{\mathbf{a}^3}{8} \left| \det \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \right| = \frac{\mathbf{a}^3}{4}$$

Die Tatsache, daß die primitive Einheitszelle nur $\frac{1}{4}$ des Volumens der konventionellen Einheitszelle (dem Würfel mit Kantenlänge \mathbf{a}) hat, hängt damit zusammen, dass es effektiv 4 Gitterpunkte pro konventioneller Einheitszelle gibt; die acht Eckpunkte des Würfels gehören zu je acht, die sechs Flächenmittelpunkte zu je zwei konventionellen Einheitszellen; damit liegen $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ Gitterpunkte in jeder konventionellen Einheitszelle.

3) Kubisch-raumzentriertes Gitter: In diesem Gitter gibt es 8 nächste Nachbarn, und zwar die Eckpunkte des einen Gitterpunkt umgebenden Würfels mit Kantenlänge \mathbf{a} . Wieder eignen sich Verbindungsvektoren zu nächsten Nachbarn zum aufspannen der primitiven Einheitszelle, z.B.



$$\vec{\mathbf{a}}_1 = \frac{\mathbf{a}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{\mathbf{a}}_2 = \frac{\mathbf{a}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{\mathbf{a}}_3 = \frac{\mathbf{a}}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$V_{\text{pEZ}} = |\vec{\mathbf{a}}_1 \cdot (\vec{\mathbf{a}}_2 \times \vec{\mathbf{a}}_3)| = \frac{\mathbf{a}^3}{8} \left| \det \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \right| = \frac{\mathbf{a}^3}{2}$$

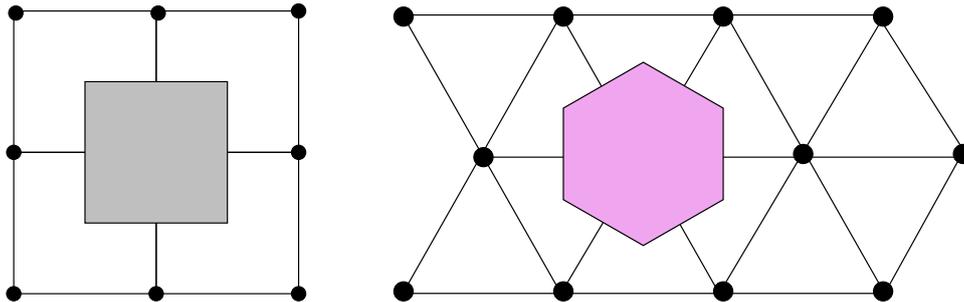
Das bedeutet wieder, dass es zwei Gitterpunkte pro Einheitszelle gibt, den zentralen Punkt und jeden Eckpunkt zu $\frac{1}{8}$.

Wir wollen nun den Begriff der Elementarzelle weiterfassen und auch allgemeinere Geometrien als Parallelepipede zulassen. Einzige Bedingung ist: durch wiederholte Anwendungen von Gittertranslationen muss der gesamte Raum überlappungsfrei ausgefüllt werden.

Wigner-Seitz-Zelle

Es gibt eine ausgezeichnete Form der Elementarzelle (unabhängig von Basisvektoren), die **Wigner-Seitz-Zelle**. Als Mittelpunkt der Wigner-Seitz-Zelle wählen wir einen Gitterpunkt (des Bravaisgitters). Zur Zelle gehören alle Punkte, die näher an dem Mittelpunkt liegen als an irgendeinem anderen. Offenbar kann die Zelle dadurch konstruiert werden, dass zur Verbindungslinie des Mittelpunktes zu jedem anderen Punkt die mittelsenkrechte Ebene konstruiert wird. Diese paarweise parallelen Ebenen schneiden die Wigner-Seitz-Zelle aus. Offenbar spielen nur die näheren Nachbarn bei dieser Konstruktion eine Rolle. In zwei Dimensionen erfolgt die Abgrenzung durch bis zu 3 Geradenpaare (s. Dreiecksgitter), in drei Dimensionen von bis zu 7 Ebenenpaaren. Nur für einfach-kubische Gitter sind die Wigner-Seitz-Zellen wieder kubisch, im Allgemeinen ergeben sich kompliziertere Formen. Der Vorteil der Wigner-Seitz-Zelle liegt darin, dass sie maximale Gittersymmetrie zeigt.

Beispiele: Quadratgitter, Dreiecksgitter



Trotz ihrer verschiedenen Form ist das Volumen der Wigner-Seitz-Zelle gleich dem der primitiven Einheitszelle.

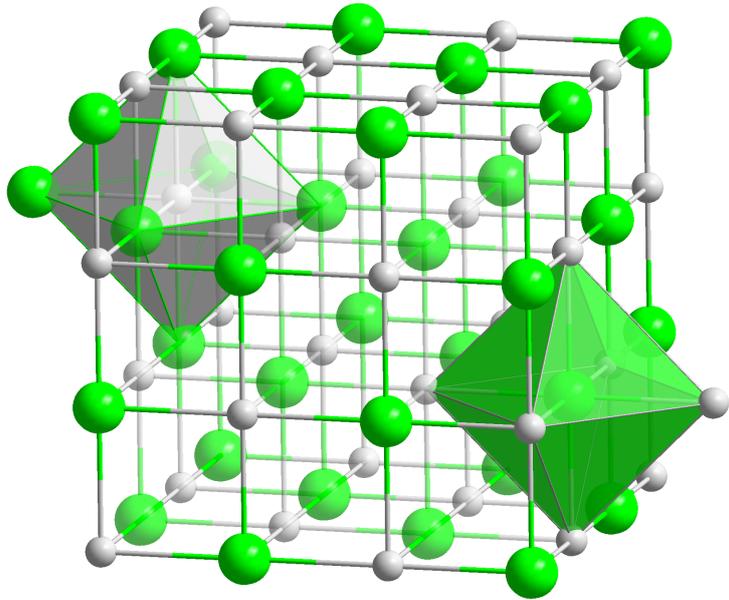
Kristall-Strukturen

Nach der Diskussion von Gittertypen und Elementarzellen fehlt jetzt noch die Anordnung der Atome in der Elementarzelle; diese zusätzliche Angabe ist erforderlich zur Festlegung der **Kristall-Struktur**. Neben dem Gittertyp müssen wir die sogenannte **Basis** angeben. Im allgemeinen gibt es in einer realen Kristall-Struktur mehrere Atome pro primitiver Einheitszelle. Die Angabe der Basis bedeutet die Angabe der Atompositionen innerhalb der Einheitszelle:

$$\vec{R}_{n\mu} = \vec{R}_n + \vec{R}_\mu \quad (2.6)$$

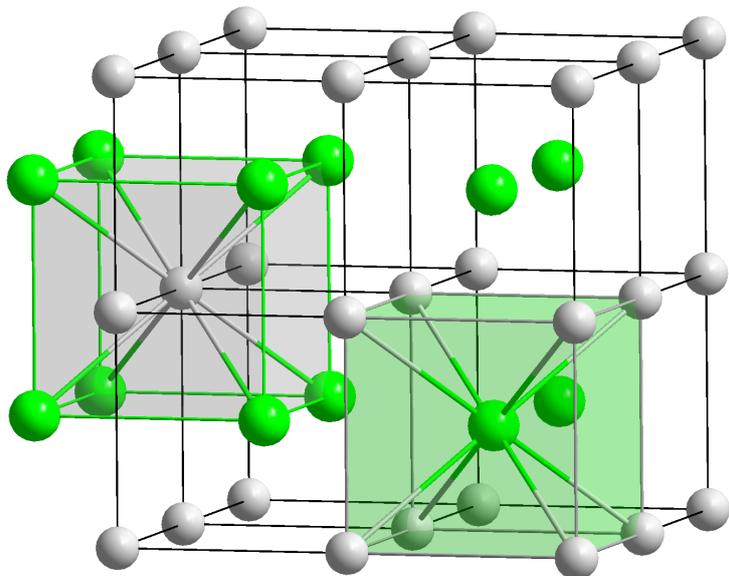
mit Gittervektor \vec{R}_n und Position des μ -ten Atoms der Basis \vec{R}_μ .
Beispiele für wichtige Kristall-Strukturen sind:

1) Die Natriumchlorid-Struktur: Diese Kristallstruktur besteht aus einem kubisch-flächenzentrierten Gitter mit einer zweiatomigen Basis; ein Atom (z.B. Na) am Punkt $(0,0,0)$ und das andere Atom (z.B. Cl) bei $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (bezüglich der konventionellen Einheitszelle). Beispiele außer NaCl: AgBr, KCl, PbS



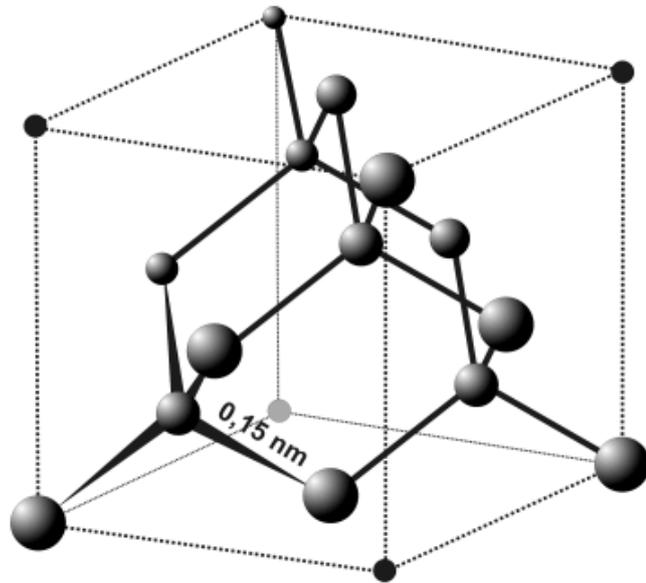
Quelle: wikipedia

2) Die Cäsiumchlorid-Struktur: Diese Kristallstruktur besteht aus einem einfach-kubischen Gitter mit einer zweiatomigen Basis; einem Atom (z.B. Cs) bei $(0,0,0)$ und einem Atom (z.B. Cl) bei $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Beispiele außer CsCl: TlBr, CuZn, AgMg



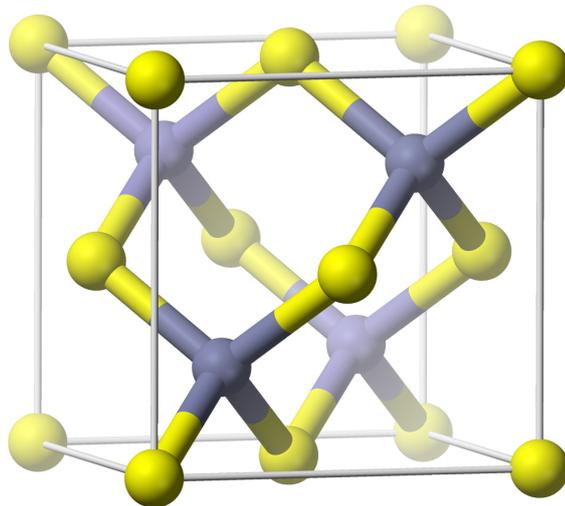
Quelle: wikipedia

3) Diamantstruktur: Diese Struktur hat ein kubisch-flächenzentriertes Gitter und eine zweiatomige Basis aus identischen Atomen (Z.B. C) bei $(0,0,0)$ und das andere Atom (z.B. Cl) bei $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ (bezüglich der konventionellen Einheitszelle). Jedes Atom hat 4 nächste und 12 übernächste Nachbarn; die nächsten Nachbarn bilden einen Tetraeder. Beispiele außer C: Si, Ge



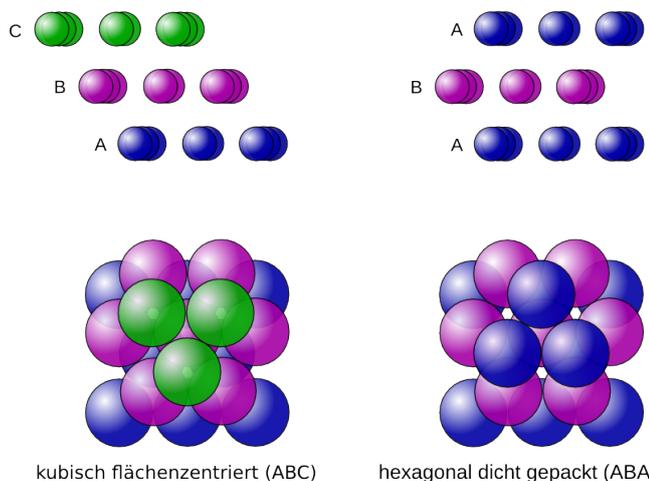
Quelle: wikipedia

4) Zinkblendestruktur: Alles wie bei Diamant, nur unterscheiden sich die Atome der Basis, z.B. Zn bei $(0,0,0)$ und S bei $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ Beispiele außer ZnS: GaAs, ZnSe, CdS.



Quelle: wikipedia

5) Die hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp): Diese Kristallstruktur besteht aus einem hexagonalen Gitter mit einer Basis aus zwei identischen Atomen bei $(0,0,0)$ und $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ bezüglich der Einheitszelle des hexagonalen Gitters. Beispiele: Mg, Zn, Cd



Quelle: wikipedia

2.3 Das reziproke Gitter

Zu einem vorgegebenen Bravais-Gitter \mathbf{R} wollen wir das sogenannte **reziproke Gitter** \mathbf{R}^* definieren. Verschiedene Anwendungen führen zu diesem Begriff, so z.B.

- Fouriertransformation von gitterperiodischen Funktionen
- Studium der “Überreste der Impulserhaltung” im diskreten Gitter (es gibt keine kontinuierliche Translationsinvarianz!)
- Beugung (von Röntgenstrahlen, Neutronen usw.) an Kristallen

Definition

das reziproke Gitter besteht aus genau den Vektoren $\vec{\mathbf{G}}$, für die

$$e^{i\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{R}}} = 1, \quad \text{mit } \vec{\mathbf{R}} \text{ beliebig } \in \text{Bravais-Gitter } \mathbf{R} \quad (2.7)$$

Äquivalent hierzu ist die Forderung

$$\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{a}}_i = 2\pi p_i, \quad p_i \in \mathbb{Z} \quad (2.8)$$

wobei $\vec{\mathbf{a}}_1, \vec{\mathbf{a}}_2, \vec{\mathbf{a}}_3$ primitive Einheitsvektoren von \mathbf{R} sind, d.h. Basisvektoren des **direkten Gitters**.

Die letzte Beziehung ist zu

$$\vec{\mathbf{G}} = \sum_i p_i \vec{\mathbf{b}}_i \quad (2.9)$$

äquivalent, mit Vektoren

$$\vec{\mathbf{b}}_i = \frac{\pi}{V_{\text{pEZ}}} \varepsilon_{ijk} \vec{\mathbf{a}}_j \times \vec{\mathbf{a}}_k \quad \text{mit } V_{\text{pEZ}} = |\vec{\mathbf{a}}_1 \cdot (\vec{\mathbf{a}}_2 \times \vec{\mathbf{a}}_3)|. \quad (2.10)$$

oder ausgeschrieben

$$\vec{\mathbf{b}}_1 = \frac{2\pi}{V_{\text{pEZ}}} \vec{\mathbf{a}}_2 \times \vec{\mathbf{a}}_3, \quad \vec{\mathbf{b}}_2 = \frac{2\pi}{V_{\text{pEZ}}} \vec{\mathbf{a}}_3 \times \vec{\mathbf{a}}_1, \quad \vec{\mathbf{b}}_3 = \frac{2\pi}{V_{\text{pEZ}}} \vec{\mathbf{a}}_1 \times \vec{\mathbf{a}}_2. \quad (2.11)$$

Für zweidimensionale Gitter gilt dieselbe Definition mit $\vec{\mathbf{a}}_3 = (0, 0, 1)^T$. Die Basisvektoren von direktem und reziprokem Gitter erfüllen die Orthogonalitätsrelation

$$\vec{\mathbf{a}}_i \cdot \vec{\mathbf{b}}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (2.12)$$

Bemerkung: Offenbar ist das reziproke Gitter selbst ein Bravais-Gitter. Das Reziproke des reziproken Gitters ist natürlich das Ausgangsgitter: $\mathbf{R}^{**} = \mathbf{R}$.

Sind die Winkel zwischen den \vec{a}_i gleich 90° (orthorhombisch, tetragonal, kubisch), d.h. $\vec{a}_i = a_i \vec{e}_i$, dann gilt einfach $\vec{b}_i = \frac{2\pi}{a_i} \vec{e}_i$.

Das Skalarprodukt eines beliebigen Gittervektors \vec{R}_n mit einem beliebigen reziproken Gittervektor ist dann immer ein ganzzahligen Vielfaches von 2π :

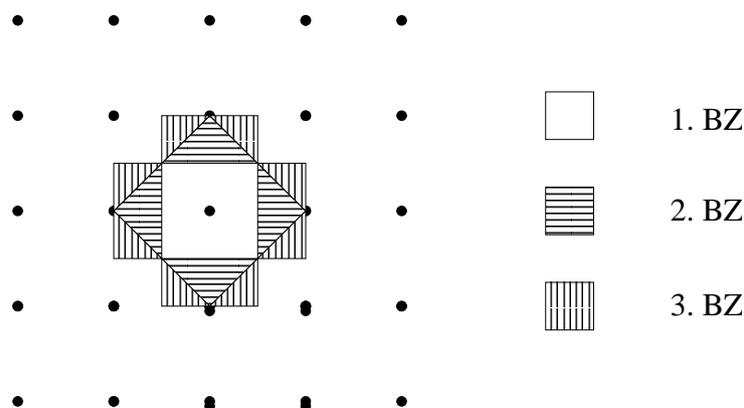
$$\vec{R}_n \cdot \vec{G} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i \cdot \sum_{j=1}^3 p_j \vec{b}_j = 2\pi \sum_{i=1}^3 n_i p_i. \quad (2.13)$$

Brillouin-Zonen

Wir definieren die 1. Brillouin-Zone eines Kristalls als die Wigner-Seitz-Zelle des *reziproken Raumes*. Genauer:

Punkte im reziproken Raum bezeichnen wir mit \vec{k} , Punkte \vec{k} und $\vec{k} + \vec{G}$ nennen wir äquivalent.

1. **BZ** Gesamtheit aller nichtäquivalenten \vec{k} , die näher bei $\vec{G} = 0$ liegen als die zu ihnen äquivalenten. Die 1. BZ ist also die Wigner-Seitz Zelle des reziproken Gitters.
2. **BZ** Gesamtheit aller nichtäquivalenten \vec{k} geringsten Abstandes von $\vec{G} = 0$, die nicht in der 1. BZ liegen.
3. **BZ** (etc.) analog.



Das Volumen der Brillouin-Zonen ist $(2\pi)^3/V_{\text{pEZ}}$, denn:

$$(\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3)^T (\vec{b}_1 \vec{b}_2 \vec{b}_3) = 2\pi \mathbf{1} \quad \Rightarrow \quad \det(\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3) \cdot \det(\vec{b}_1 \vec{b}_2 \vec{b}_3) = (2\pi)^3.$$

(2.14)

Netzebenen

Durch die reziproken Gittervektoren werden Familien von parallelen Gitterebenen (Netzebenen) eindeutig beschrieben. Jeder reziproke Gittervektor steht nämlich senkrecht auf einer Familie von Gitterebenen des direkten Bravaisgitters. Eine Gitterebene eines Bravaisgitters wird aufgespannt durch drei nichtkollineare (nicht auf einer Geraden liegende) Gitterpunkte. Eine Familie von Gitterebenen ist die Gesamtheit der zueinander parallelen Gitterebenen. Denn wir zeigen im folgenden, dass zu einer vorgegebenen Familie paralleler Gitterebenen

$$\vec{G} = \frac{2\pi}{d} \vec{n} \quad (2.15)$$

einen reziproken Gittervektor beschreibt, wenn \vec{n} der Normaleneinheitsvektor auf der Familie von Gitterebenen und d der Abstand benachbarter Gitterebenen ist. Dann gilt nämlich für zwei Gittervektoren \vec{R}_1, \vec{R}_2 zu Gitterpunkten aus der gleichen Ebene:

$$\vec{G} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2) = 0, \quad (2.16)$$

da $\vec{n} \perp (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)$. Sind aber \vec{R}_1, \vec{R}_2 Gittervektoren zu Punkten aus verschiedenen Ebenen der gleichen Familie, die den Abstand ld haben, dann gilt

$$\vec{n} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2) = ld \quad (2.17)$$

(die Projektion von $(\vec{R}_1 - \vec{R}_2)$ auf \vec{n} hat die Länge ld), und damit (nach Erweitern durch $2\pi/d$)

$$\vec{G} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2) = 2\pi l \quad (2.18)$$

Da auch der Ursprung in jeder Familie paralleler Gitterebenen enthalten ist, gilt somit für jeden Gittervektor \vec{R}

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi l \quad (2.19)$$

mit ganzzahligen l , womit gezeigt ist, dass das \vec{G} aus Gl. (2.15) tatsächlich ein reziproker Gittervektor ist. Dies ist auch bereits der kürzeste reziproke Gittervektor mit dieser Eigenschaft, denn wenn es einen kürzeren \vec{G} in

derselben Richtung \vec{n} gäbe, dann ergäbe sich für \vec{R}_1, \vec{R}_2 aus benachbarten Ebenen der Familie $|\vec{G} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)| < 2\pi$, d.h. es gäbe Gittervektoren, für die das Skalarprodukt mit \vec{G} kein ganzzahliges Vielfaches von 2π ist, im Widerspruch zur Annahme, dass \vec{G} ein reziproker Gittervektor ist. Umgekehrt gibt es zu jedem reziproken Gittervektor \vec{G} eine Gitterebene und damit auch eine Familie von Gitterebenen, zu denen \vec{G} orthogonal ist, denn sei z.B.

$$\vec{G} = n\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (2.20)$$

mit ganzzahligen Tripel (hkl) . Dann ist \vec{G} offenbar orthogonal z.B. zu den linear unabhängigen Gittervektoren

$$\vec{R}_1 = k\vec{a}_1 - h\vec{a}_2, \quad \vec{R}_2 = l\vec{a}_1 - h\vec{a}_3. \quad (2.21)$$

Durch \vec{R}_1, \vec{R}_2 wird dann eine Gitterebene aufgespannt und durch Verschieben in Endpunkte verschiedener Gittervektoren eine Familie paralleler Gitterebenen bestimmt, auf denen \vec{G} orthogonal ist. Somit bestimmen die reziproken Gittervektoren also eindeutig eine Familie von zueinander parallelen Ebenen des direkten Gitters. Es ist üblich, Gitterebenen durch Angabe der sogenannten **Millerschen Indizes** (nkl) zu klassifizieren; dies bedeutet gerade, dass $\vec{G} = n\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ der kürzeste zu den Gitterebenen orthogonale reziproke Gittervektor ist. Der Abstand benachbarter Gitterebenen ist dann

$$d = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}. \quad (2.22)$$

Periodische Funktionen

Viele Größen oder Funktionen, die für kristalline Festkörper wichtig sind, wie zum Beispiel das Potential $V(\vec{r})$ und die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ haben die Translationsinvarianz des Gitters, d.h. sie erfüllen

$$f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.23)$$

für jeden Gittervektor \vec{R} des Bravaisgitters \mathbf{R} . Damit ist die Kenntnis der Funktion innerhalb einer einzigen Elementarzelle (oder innerhalb der Wigner-Seitz-Zelle) ausreichend, um sie schon auf dem ganzen Raum zu kennen. Solche Funktionen lassen sich bekanntlich als Fourierreihe darstellen:

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.24)$$

mit diskreten Fourierkoeffizienten

$$f_{\vec{G}} = \frac{1}{V_{\text{pEZ}}} \int_{\text{pEZ}} d^3\mathbf{r} f(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.25)$$

wobei V_{pEZ} das Volumen der primitiven Einheitszelle darstellt. Aus der Bedingung (2.23) folgt wegen

$$f(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} \stackrel{!}{=} f(\vec{r})$$

die Beziehung

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1 \Rightarrow \vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi n, \quad n \in \mathbb{Z} \quad (2.26)$$

für alle Gittervektoren \vec{R} ; also läuft die Summe (2.24) gerade über die reziproken Gittervektoren $\vec{G} \in \mathbb{R}^*$. Das Funktionensystem $\left\{ \frac{1}{\sqrt{V_{\text{pEZ}}}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} \right\}$ bildet eine Basis auf dem Raum der quadratintegriblen Funktionen auf der Einheitszelle des realen Gitters, falls \vec{G} alle Punkte des reziproken Gitters \mathbb{R}^* durchläuft; diese Basis ist periodisch bezüglich der Gittervektoren \vec{R} des realen Gitters. Es gelten folgende Orthonormalitätsrelationen:

$$\frac{1}{V_{\text{pEZ}}} \int_{\text{pEZ}} d^3\mathbf{r} e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{r}} = \delta_{\vec{G},\vec{G}'} \quad (2.27)$$

$$\sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = V_{\text{pEZ}} \sum_{\vec{R}} \delta(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.28)$$

Zum Beweis stellen wir \vec{r} , \vec{G} bezüglich der Basisvektoren der primitiven Einheitszellen von realem und reziprokem Gitter dar:

$$\begin{aligned} \vec{r} &= \sum_{i=1}^3 x_i \vec{a}_i \quad \text{mit } 0 \leq x_i \leq 1 \text{ da } \vec{r} \in \text{pEZ} \\ \vec{G} &= \sum_{j=1}^3 h_j \vec{b}_j \quad \text{mit } h_j \in \mathbb{Z}, \end{aligned} \quad (2.29)$$

und damit

$$\vec{G} \cdot \vec{r} = \sum_{i,j=1}^3 x_i h_j \vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \sum_{i,j=1}^3 x_i h_j \delta_{ij} 2\pi = \sum_{j=1}^3 2\pi x_j h_j$$

und

$$\int_{\text{pEZ}} d^3\mathbf{r} f(\vec{\mathbf{r}}) = V_{\text{pEZ}} \int_0^1 dx_1 \int_0^1 dx_2 \int_0^1 dx_3 f\left(\sum_{i=1}^3 x_i \vec{\mathbf{a}}_i\right)$$

Bemerkung: Für diese Integralsubstitution in drei Dimensionen verwenden wir den **Transformationssatz**: Seien \mathbf{U} , \mathbf{V} offene Mengen auf \mathbb{R}^n und $\varphi : \mathbf{U} \rightarrow \mathbf{V}$, $(v_1, v_2, \dots, v_n) = \varphi(u_1, u_2, \dots, u_n)$ eine injektive differenzierbare Funktion mit stetigen partiellen Ableitungen mit Jakobimatrix $D\varphi(u_1, u_2, \dots, u_n) = \left(\frac{\partial v_i}{\partial u_j}\right)$, die für alle $\vec{\mathbf{x}} \in \mathbf{V}$ ungleich null ist. Dann gilt für reellwertige stetige Funktionen f , die auf $\varphi(\mathbf{U})$ definiert sind

$$\int_{\varphi(\mathbf{U})} d\vec{\mathbf{v}} f(\vec{\mathbf{v}}) = \int_{\mathbf{U}} d\vec{\mathbf{u}} f(\varphi(\vec{\mathbf{u}})) |\det(D\varphi)(\vec{\mathbf{u}})| \quad (2.30)$$

Hier haben wir

$$\vec{\mathbf{r}} = (\vec{\mathbf{a}}_1 \vec{\mathbf{a}}_2 \vec{\mathbf{a}}_3)^T \vec{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{11} & \mathbf{a}_{21} & \mathbf{a}_{31} \\ \mathbf{a}_{12} & \mathbf{a}_{22} & \mathbf{a}_{32} \\ \mathbf{a}_{13} & \mathbf{a}_{23} & \mathbf{a}_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{11}x_1 & \mathbf{a}_{21}x_2 & \mathbf{a}_{31}x_3 \\ \mathbf{a}_{12}x_1 & \mathbf{a}_{22}x_2 & \mathbf{a}_{32}x_3 \\ \mathbf{a}_{13}x_1 & \mathbf{a}_{23}x_2 & \mathbf{a}_{33}x_3 \end{pmatrix}$$

$$\curvearrowright (D\varphi)(\vec{\mathbf{x}}) = (\vec{\mathbf{a}}_1 \vec{\mathbf{a}}_2 \vec{\mathbf{a}}_3)^T; |\det(D\varphi)(\vec{\mathbf{x}})| = V_{\text{pEZ}}$$

Damit finden wir

$$\frac{1}{V_{\text{pEZ}}} \int_{\text{pEZ}} d^3\mathbf{r} e^{i\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} = \prod_{j=1}^3 \int_0^1 dx_j e^{i2\pi x_j h_j} = \begin{cases} 0 & \text{wenn } h_j \neq 0 \\ 1 & \text{wenn alle } h_j = 0 \end{cases} \quad (2.31)$$

d.h. die Beziehung (2.27). Außerdem gilt für eine beliebige (also nicht notwendig gitterperiodische) Funktion $f(\vec{\mathbf{r}})$

$$\int d^3\mathbf{r} f(\vec{\mathbf{r}}) \sum_{\vec{\mathbf{G}} \in \mathbf{R}^*} e^{i\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} = \sum_{\vec{\mathbf{R}} \in \mathbf{R}} \sum_{\vec{\mathbf{G}}} \vec{\mathbf{G}} \int_{\text{pEZ}} d^3\mathbf{r}' f(\vec{\mathbf{R}} + \vec{\mathbf{r}}') e^{i\vec{\mathbf{G}} \cdot (\vec{\mathbf{R}} + \vec{\mathbf{r}}')} \quad (2.32)$$

wobei wir $\vec{\mathbf{r}} = \vec{\mathbf{R}} + \vec{\mathbf{r}}'$ ersetzt haben und $\vec{\mathbf{r}}'$ nur noch über eine einzelne Einheitszelle $\text{pEZ}_{\vec{\mathbf{R}}}$ bei $\vec{\mathbf{R}}$ läuft; damit wird das Integral aufgeteilt:

$$\int d^3\mathbf{r} = \sum_{\vec{\mathbf{R}} \in \mathbf{R}} \int_{\text{pEZ}_{\vec{\mathbf{R}}}} d^3\mathbf{r}'$$

Wir führen jetzt mit $\vec{g}^{\vec{R}}(\vec{r})$ diejenige gitterperiodische Funktion ein, die auf der Einheitszelle $\text{pEZ}_{\vec{R}}$ bei \vec{R} gerade mit der beliebigen Funktion $f(\vec{r})$ übereinstimmt; bei den $\vec{g}^{\vec{R}}(\vec{r})$ handelt es sich also um periodische Fortsetzungen der auf die Einheitszelle bei \vec{R} eingeschränkte Funktion $f(\vec{R} + \vec{r}')$. Diese Funktion lässt sich dann gemäß Gl. (2.24) und (2.25) als Fourierreihe schreiben:

$$\begin{aligned} \int d^3r f(\vec{r}) \sum_{\vec{G} \in \mathbb{R}^*} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} &= \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{G}} \int_{\text{pEZ}_{\vec{R}}} d^3r' \vec{g}^{\vec{R}}(\vec{r}') e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = V_{\text{pEZ}} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{G}} \vec{g}_{-\vec{G}}^{\vec{R}} \\ &= V_{\text{pEZ}} \sum_{\vec{R}} \vec{g}^{\vec{R}}(\vec{r} = 0) = V_{\text{pEZ}} \sum_{\vec{R}} f(\vec{R}) = \int d^3r f(\vec{r}) V_{\text{pEZ}} \sum_{\vec{R}} \delta(\vec{r} - \vec{R}) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Wegen der Beliebigkeit von $f(\vec{r})$ ist damit Gleichung (2.28) bewiesen.

Da das direkte Gitter wieder reziprokes Gitter des reziproken Gitters ist, können wir die Relationen (2.27) und (2.28) entsprechend für das reziproke Gitter formulieren:

$$\frac{V_{\text{pEZ}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{1. BZ}} d^3k e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} + \vec{R}')} = \delta_{\vec{R}, \vec{R}'} \quad (2.34)$$

$$\frac{V_{\text{pEZ}}}{(2\pi)^3} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{k} - \vec{G}) \quad (2.35)$$

Kristallstrukturanalyse mit Röntgenbeugung

Wenn freie Teilchen (z.B. Photonen), die als ebene Welle $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ beschrieben werden können, auf einen Kristall einfallen, werden sie an einem gitterperiodischen Potential, das $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ für alle Gittervektoren erfüllt, gestreut und gehen dabei in einen Zustand \vec{k}' über. Wie aus der Quantenmechanik bekannt muss für die Übergangswahrscheinlichkeit (z.B. in Bornscher Näherung, d.h. ohne Berücksichtigung von Mehrfachstreuung) das Matrixelement $\langle \vec{k} | V(\vec{r}) | \vec{k}' \rangle$ bestimmt werden; nach Fermis Goldener Regel ist die Streuung proportional zum Quadrat dieses Matrixelements.

Es berechnet sich wie folgt:

$$\begin{aligned}
\langle \vec{k} | V(\vec{r}) | \vec{k}' \rangle &= \frac{1}{V} \int d^3r e^{-i\vec{k}'\vec{r}} V(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} = \frac{1}{V} \int d^3r \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i(\vec{k} + \vec{G} - \vec{k}')\vec{r}} \\
&= \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \delta_{\vec{k}' - \vec{k}, \vec{G}}
\end{aligned} \tag{2.36}$$

wobei Gl. (2.24) verwendet wurde. Für die Streuung an Kristallen besteht daher die Auswahlregel

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G} \tag{2.37}$$

mit einem reziproken Gittervektor \vec{G} . Der Wellenvektor von gestreutem und einfallendem Teilchen muss sich gerade um einen reziproken Gittervektor unterscheiden. Streumaxima werden also im Prinzip ein Bild des reziproken, nicht des direkten Gitters liefern. Speziell für elastische Streuung, d.h. $k^2 = k'^2$, führt dies zu der Bedingung

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 = 0 \tag{2.38}$$

Nach Gleichung (2.22) ist der Betrag von reziproken Vektoren immer als $|\vec{G}| = \frac{2\pi n}{d}$ mit Abstand d paralleler Gitterebenen darstellbar, auf denen \vec{G} orthogonal steht. Der Photonenwellenvektor ist durch $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}$ gegeben, wenn λ die Wellenlänge des Lichtes ist. Dann folgt:

$$\begin{aligned}
\frac{8\pi^2 n}{d\lambda} \cos \alpha + \frac{4\pi^2 n^2}{d^2} &= 0 \quad \text{mit } \alpha = \sphericalangle(\vec{k}, \vec{G}) \\
\curvearrowright \quad -2d \cos \alpha &= n\lambda \\
\curvearrowright \quad 2d \sin \vartheta &= n\lambda
\end{aligned} \tag{2.39}$$

wobei $-\cos \alpha \equiv -\cos(\frac{\pi}{2} + \vartheta) = \sin \vartheta$ verwendet wurde. Es ergibt sich also die **Braggsche Reflexionsbedingung**, wobei ϑ der Winkel zwischen einfallenden Strahl und Gitterebene ist, d.h. $\alpha = \frac{\pi}{2} + \vartheta$.

Die Form (2.36) des Matrixelements besagt auch, dass Streuexperimente nicht nur Aussagen über das Kristallgitter liefern (steckt in $\delta_{\vec{k}' - \vec{k}, \vec{G}}$), sondern auch über die Dichteverteilung der Kerne ($V_{\vec{G}}$), d.h. über die Kristallstruktur.

Photonen, Neutronen und Elektronen

Aus der Braggschen Reflexionsbedingung ist klar, dass $\frac{n\lambda}{2d} < 1$ sein muss, also $\lambda < 2d$, d.h. die Wellenlänge des gestreuten Teilchen muss kleiner als

der doppelte Netzebenenabstand sein. Die Materialien, die wir in der Regel betrachten, haben interatomare Abstände auf der Angströmskala und man kann sich dann überlegen, welche Energien die gestreuten Teilchen haben müssen und an welchen Potentialen sie streuen. Für Photonen gilt die Dispersionsrelation (Verknüpfung zwischen Energie und Wellenzahl $k = \frac{2\pi}{\lambda}$)

$$\varepsilon = \hbar\omega = \hbar ck = \frac{\hbar c}{\lambda} \quad (2.40)$$

Für sichtbares Licht gilt $\varepsilon \sim 1$ eV, $\lambda = 0.4-0.7 \cdot 10^4$ Å, sodass damit Struktur auf der Mikrometerskala ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m} = 10^4$ Å) untersucht werden kann. Gestreut wird das Licht an Variationen der dielektrischen Konstante bzw. des Brechungsindex. Zur Untersuchung von Struktur auf der Angströmskala werden Photonen mit Energie von $\varepsilon \sim 10^4$ eV benötigt, und die Streuung erfolgt an Variationen der dielektrischen Konstante, die durch Variationen der Elektronendichte verursacht werden. Ein weiterer Aspekt ist die Eindringtiefe der Strahlung oder Teilchen, die darüber entscheidet, ob im Wesentlichen die Oberfläche oder das Volumen eines Festkörpers zur Streuung beitragen. Röntgenstrahlung mit $\varepsilon \sim 10^4$ eV kann bis zu 1 mm in das Material eindringen und liefert daher Volumeninformation.

Elektronen mit Masse m_e haben die Dispersionsrelation

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e \lambda^2} \quad (2.41)$$

Eine Wellenlänge von $\lambda = 1$ Å entspricht einer kinetischen Energie von $\varepsilon \sim 100$ eV. die Elektronen streuen am elektrostatischen Potential, das oft groß ist. Daher tritt Mehrfachstreuung auf, es sei denn, die Proben sind sehr dünn ($\sim 1 \mu\text{m}$).

Neutronen mit Masse m_n haben eine ähnliche Dispersion

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} = \frac{\hbar^2}{2m_n \lambda^2} \quad (2.42)$$

aber wesentlich größere Masse, sodass sich für $\lambda = 1$ Å die Energie $\varepsilon \sim 0.1$ eV gibt. Also haben thermische Neutronen (“auf Raumtemperatur”) die richtige Energie, um Strukturen auf der Angströmskala zu untersuchen. Die Streuung erfolgt an Atomkernen oder an Elektronenspins (da auch die Neutronen einen Spin tragen). Typische Anregungen in Festkörpersystemen sind von der Größenordnung von Bruchteilen von Elektronvolt. Das ist viel

weniger als die Energie von Röntgenstrahlen, aber von derselben Größenordnung wie die Energie von Neutronen. Da es schwierig ist, Änderungen von 0.1 eV in einem Photon von 10^4 eV aufzulösen, werden bei Röntgenstreuung alle gestreuten Photonen in einer gegebenen Richtung, unabhängig von ihrer Energie, gemessen; Röntgenstrahlen streuen also quasielastisch und messen den statischen Strukturfaktor $S(\vec{q})$. Bei Neutronen hingegen ist es leicht, Energieänderungen von 0.1 eV zu messen, und daher eignen sie sich gut, um dynamische Anregungen in Festkörpern zu untersuchen.