

Bravais-Gitter

Zuerst drei äquivalente Definitionen eines Bravais-Gitters:

DEFINITION A): Ein *Bravais-Gitter* ist ein unendlich ausgedehntes Feld von diskreten Punkten, wobei die gesamte Geometrie (also Anordnung und Orientierung) oder physikalische Situation von jedem Gitterpunkt aus gleich erscheint.

DEFINITION B): Ein dreidimensionales *Bravais-Gitter* besteht aus allen Punkten mit Ortsvektoren \vec{R} der Form

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

wobei \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 drei linear unabhängige Vektoren und n_1 , n_2 und n_3 drei ganze Zahlen sind.

DEFINITION C): Ein *Bravais-Gitter* ist eine diskrete Menge von Vektoren, die nicht alle in einer Ebene liegen, und die geschlossen ist unter Addition und Subtraktion.

Definition a ist meist nützlich um ein Gitter allein durch hinsehen als ein Bravaisgitter zu identifizieren. Definition b ist besser geeignet um damit zu rechnen. Einige wichtige Beispiele für Bravais-Gitter sind das BCC und das FCC Gitter. Mögliche Basisvektoren für das BCC Gitter sind gegeben durch:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$

und für das FCC durch:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x}), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})$$

wobei a die Kantenlänge des Würfels ist.

DEFINITION : Die *Coordination Number* ist die Anzahl der nächsten Nachbarn, die jeder Punkt in einem Bravais-Gitter hat. Für ein einfach kubisches Gitter ist 6, für BCC Gitter 8 und für FCC Gitter 12

DEFINITION : Ein Volumenelement, das wenn es durch alle Vektoren des Bravais-Gitters verschoben wird, das gesamte Raumvolumen ohne Überlapp und ohne Lücken zu lassen ausfüllt wird *primitive Gitterzelle* genannt.

Es gibt keine eindeutige Bestimmung für eine primitive Gitterzelle. Eine primitive Zelle muß im Mittel genau einen Gitterpunkt enthalten. Dies erkennt man wenn man sich vorstellt die primitive Gitterzelle so zu verschieben, daß keine Punkte mehr auf dem Rand liegen, so daß genau zwei oder mehrere Punkte im Inneren sind. Verschiebt man nun die Zelle um den Differenzvektor dieser beiden Punkte, so überlappen beide Zellen. Es folgt also, wenn n die Dichte der Punkte in der Zelle und v das Volumen der Zelle ist, daß immer gilt: $nv = 1$.

Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft der primitiven Zellen ist, daß es möglich ist jede primitive Gitterzelle durch Zerschneiden und Neuankordnen in jede beliebige andere primitive Gitterzelle überzuführen.

Die offensichtlichste primitive Gitterzelle, die mit den primitiven Vektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 verbunden ist, ist die Menge aller Punkte \vec{r} der Form

$$\vec{r} = x_1 \vec{a}_1 + x_2 \vec{a}_2 + x_3 \vec{a}_3$$

mit $x_i \in [0, 1[$. Diese Wahl hat den Nachteil, daß sie nicht die volle Symmetrie des Gitters wiedergibt. Es gibt zwei Verfahrensweisen um dies zu lösen.

Die erste Methode ist, nicht primitive Zellen zu verwenden, die dann nur Gitterzellen oder gewöhnliche Gitterzellen genannt werden. Die gewöhnlichen Gitterzellen sind Zellen, die den gesamten Raum ohne Überlapp ausfüllen, wenn sie durch eine Untermenge der Bravais-Gitter-Vektoren verschoben werden. Die gewöhnliche Gitterzelle wird immer größer als die primitive Gitterzelle gewählt, und sie trägt die gewünschte Symmetrie. So ist es z.B. üblich für das BCC Gitter eine einfach kubische Gitterzelle zu verwenden, die

zweimal so groß ist wie die primitive Gitterzelle, oder für das FCC Gitter wird ebenfalls eine einfach kubische Gitterzelle verwendet, die viermal so groß ist wie die primitive Gitterzelle. Zahlen die die Größe einer Gitterzelle angeben werden Gitterkonstanten genannt, z.B. die einzelne Zahl a in einem kubischen Gitter.

Die zweite Methode wird Wigner-Seitz primitive Zelle genannt. Die Wigner-Seitz Zelle ist der Bereich um einen Gitterpunkt, der näher an diesem Gitterpunkt als an jedem anderen Gitterpunkt ist.

Ein Gitter mit einer Basis ist ein Bravaisgitter zusammen mit einer Beschreibung der physikalischen Objekte in einer primitiven Zelle, z.B. die Ortsvektoren von Ionen bezüglich eines Gittervektors. Eine Kristallstruktur, deren Basis aus nur einem Atom oder Ion besteht, wird oft auch Monatomic Bravais-Gitter genannt. Man kann auch ein Bravais-Gitter als ein Gitter mit einer Basis beschreiben, indem man eine gewöhnliche Gitterzelle wählt. Dies wird oft gemacht um die kubische Symmetrie des BCC und FCC Gitters zu betonen. Sie werden dann als einfache kubische Gitter beschrieben, das durch die Vektoren $a\hat{x}$, $a\hat{y}$ und $a\hat{z}$ aufgespannt wird und eine Zweipunktbasis

$$\vec{0}, \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$$

für das BCC Gitter und eine Vierpunktbasis

$$\vec{0}, \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}), \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}), \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x})$$

für das FCC Gitter hat.

Ich gebe nun einige wichtige Beispiele für Kristallstrukturen und Gitter mit Basen an:

- Diamant Struktur
- Hexagonal Close-Packed Struktur (hcp)
- NaCl Struktur (durchdringende FCC Gitter)
- Cäsium-Chlorid Struktur (durchdringende einfach kubische Gitter)
- Zinkblende Struktur (Diamant Struktur, so daß jedes Element vier Nachbarn hat)

Das reziproke Gitter

DEFINITION : Sei R eine Menge von Punkten, die ein Bravais-Gitter aufbauen und $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ eine ebene Welle. Dann ist die Menge K aller Wellenvektoren \vec{k} mit der Periodizität des Bravais-Gitters das *reziproke Gitter*. Formal heißt das, daß \vec{K} zur Menge K gehört falls

$$e^{i\vec{K}(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{K}\vec{r}}$$

für alle \vec{r} und für alle $\vec{R} \in R$. Oder

$$e^{i\vec{K}\vec{R}} = 1$$

Das bedeutet nun, daß ein reziprokes Gitter immer in Bezug auf ein vorhandenes Bravais-Gitter definiert ist. Das Bravais-Gitter, das das reziproke Gitter definiert wird auch oft *direktes Gitter* genannt.

Das reziproke Gitter ist ein Bravais-Gitter. Dies folgt am einfachsten aus der Definition c des Bravais-Gitters. Wenn \vec{K}_1 und \vec{K}_2 die Bedingung für das reziproke Gitter erfüllen, so tut dies auch die Summe und die Differenz der beiden Vektoren.

Man kann das reziproke Gitter auch wie folgt direkt konstruieren:

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

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

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

Um zu überprüfen, daß diese Vektoren eine primitive Basis des reziproken Gitters bilden stellt man zuerst fest, daß

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

also gilt

$$\vec{k} \cdot \vec{R} = 2\pi(k_1n_1 + k_2n_2 + k_3n_3).$$

Da $e^{i\vec{k}\vec{R}} = 1$ für alle \vec{R} aus dem Bravaisgitter gelten muß, muß $\vec{k} \cdot \vec{R}$ 2π mal eine ganze Zahl sein. Also müssen die k_i ganze Zahlen sein damit $\vec{k} \in K$ gilt. Jeder Vektor läßt sich als Linearkombination der Vektoren \vec{b}_i darstellen, also auch jeder Vektor des reziproken Gitters. Damit aber die Definitionsbedingung $e^{i\vec{k}\vec{R}} = 1$ gelten kann müssen die Koeffizienten der Linearkombination ganze Zahlen sein. Folglich sind die Linearkombinationen der \vec{b}_i mit ganzen Zahlen als Koeffizienten Elemente aus K aber es gibt auch jeder Vektor aus K ist enthalten im Bravais-Gitter das von den \vec{b}_i aufgespannt wird.

Schnell einsichtig ist, daß das reziproke Gitter des reziproken Gitters das direkte Gitter ist.

Einige wichtige Beispiele:

- 1) Das einfach kubische Gitter mit primitiven Gitterzellen mit Kantenlänge a hat als sein reziprokes Gitter ein einfach kubisches Gitter mit Kantenlänge $2\pi/a$.
- 2) Das FCC Gitter mit Kantenlänge des Würfels a hat als sein reziprokes Gitter ein BCC Gitter mit Kantenlänge des Würfels $4\pi/a$.
- 3) Das BCC Gitter mit Kantenlänge des Würfels a hat als sein reziprokes Gitter ein FCC Gitter mit Kantenlänge des Würfels $4\pi/a$.
- 4) Ein einfach hexagonales Bravais-Gitter mit Gitterkonstanten c und a ist wieder ein einfach hexagonales Bravais-Gitter mit Gitterkonstanten $2\pi/c$ und $4\pi/\sqrt{3}a$, das um 30° um die c -Achse gedreht wurde.

Die erste Brioullin Zone ist die Wigner-Seitz primitive Gitterzelle des reziproken Gitters.

Jetzt zu einem wichtigen Punkt. Es gibt eine einfache Beziehung zwischen den Vektoren des reziproken Gitters und Ebenen des direkten Gitters:

SATZ : Für jede Familie von Gitterebenen, die einen Abstand d haben gibt es reziproke Gittervektoren, die senkrecht auf dieser Ebene stehen, dessen kürzester Vektor die Länge $2\pi/d$ hat. Und umgekehrt gibt es zu jedem Vektor \vec{K} des reziproken Gitters eine Familie von Ebenen, die senkrecht auf diesem Vektor stehen und einen Abstand von d haben, wobei $2\pi/d$ die Länge des kürzesten zu \vec{K} parallelen Vektors des reziproken Gitters ist.

Beweis: Sei eine Familie von Gitterebenen gegeben mit Normaleneinheitsvektor \hat{n} und Abstand d zwischen zwei benachbarten Ebenen. Daß $\vec{K} = \frac{2\pi}{d}\hat{n}$ ein Vektor des reziproken Gitters ist folgt aus dem Umstand, daß $e^{i\vec{K}\vec{r}}$ konstant auf Ebenen senkrecht zu \vec{K} ist und den selben Wert auf Ebenen mit Abstand von $\lambda = \frac{2\pi}{K} = d$ hat. Da eine der Ebenen den Bravais-Gitterpunkt $\vec{0}$ enthält gilt $e^{i\vec{K}\vec{r}} = 1$ und also für alle Bravais-Gitterpunkte \vec{R} . Außerdem ist \vec{K} der kürzeste reziproke Gittervektor, der Normal zu den Ebenen ist. Für jeden Wellenvektor kürzer als \vec{K} entsteht eine Ebene Welle mit einer größeren Wellenlänge. So eine Welle kann nicht den selben Wert auf allen Ebenen haben.

Sei \vec{K} der kürzeste reziproke Gittervektor in seiner Richtung. Dann betrachten wir die Menge der Ebenen im 3-dim Raum wo die ebene Welle $e^{i\vec{K}\vec{r}}$ den Wert 1 annimmt. Diese Ebenen (wovon eine den Punkt $\vec{0}$ enthält) sind senkrecht zu \vec{K} und haben den Abstand $d = 2\pi/K$. Da alle Bravais-Gitterpunkte \vec{R} die Gleichung $e^{i\vec{K}\vec{R}} = 1$ für jeden beliebigen Vektor \vec{K} aus dem reziproken Gitter erfüllen müssen sie alle in diesen Ebenen liegen! Das heißt diese Familie von Ebenen muß in sich eine Familie von Gitterpunktebenen enthalten. Außerdem ist der Abstand der Gitterpunktebenen auch gegeben durch d (und nicht durch ein ganzzahliges Vielfaches von d), da falls nur jede n -te Ebene dieser Familie Bravais-Gitterpunkte enthalten würde wäre der zugehörige Wellenvektor der Normal zu den Bravais-Gitterebenen ist und deren Wellenlänge entspricht und nach Teil 1 dieses Beweises zur Menge der reziproken Gittervektoren gehört von der Länge $2\pi/nd$ also der Vektor \vec{K}/n . Da es aber nach Voraussetzung keinen kürzeren reziproken Gittervektor in seiner Richtung gibt ist durch \vec{K} eine Familie von Bravais-Gitterebenen fixiert.

DEFINITION : Die *Miller-Indizes* einer Ebene sind die Koordinaten vom kürzesten reziproken Gittervektor, der normal zu dieser Ebene ist.

Die Miller-Indizes hängen von der speziellen Wahl der primitiven Vektoren ab. Generell werden Ebenen in FCC und BCC Gitter mit Miller-Indizes bezogen auf ein einfach kubisches Gitter versehen.

Die Miller-Indizes haben eine einfache geometrische Bedeutung im direkten Gitter. Da eine Gitterebene mit den Miller-Indizes h, k, l senkrecht zum reziproken Gittervektor $\vec{K} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ ist ist sie in der kontinuierlichen Ebene

$$\vec{K} \cdot \vec{r} = A$$

mit passendem A enthalten. Diese Ebene schneidet die Koordinatenachsen des direkten Gitters, die durch die Vektoren \vec{a}_i festgelegt sind, bei den Punkten $x_i\vec{a}_i$. Die x_i werden dabei durch die Ebenenbedingung ermittelt

$$\vec{K}(x_i\vec{a}_i) = A \Rightarrow x_i = \frac{A}{2\pi\{h, k, l\}}.$$

Also sind die Achsenabschnittpunkte x_i der Ebene umgekehrt proportional zu den Miller-Indizes.

Kristallographen definieren die Miller-Indizes als eine Menge von ganzen Zahlen ohne gemeinsamen Faktor, die die Bedingung

$$h : k : l = \frac{1}{x_1} : \frac{1}{x_2} : \frac{1}{x_3}$$

erfüllen.

Röntgenstrukturanalyse

Die Laue-Bedingung für konstruktive Interferenz lautet

$$\vec{k} \cdot \hat{K} = \frac{1}{2}K,$$

d.h. daß konstruktive Interferenz jeweils dann statt findet, wenn anschaulich die Spitze des Wellenvektors \vec{k} auf der Ebene liegt, die den reziproken Gittervektor \vec{K} in seiner Mitte teilt und senkrecht auf ihm steht. Wenn nun das Bravais-Gitter das wir betrachten keine einatomige Basis hat (aber die Basis immer noch aus gleichen Atomen besteht), so führt man den Strukturfaktor ein um diese Effekte zu beschreiben. Wenn der beobachtete Bragg-Reflex auf die Änderung des Wellenvektors $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}$ zurückzuführen ist, dann ist die Phasendifferenz zwischen den reflektierten Strahlen an den Orten der Basisatome $\vec{d}_1, \dots, \vec{d}_n$ gegeben durch deren paarweisen Abstände:

$$\delta\varphi = \vec{K} \cdot (\vec{d}_i - \vec{d}_j).$$

Die phasenrichtige Addition ergibt den geometrischen Strukturfaktor $S_{\vec{K}}$:

$$S_{\vec{K}} = \sum_{j=1}^n \exp(-i\vec{K}\vec{d}_j).$$

hierbei wurde das Minuszeichen eingeführt um die Konventionen der Fourieranalyse einzuhalten.

Da es üblich ist das BCC und das FCC Gitter als ein einfach kubisches Gitter mit Basis zu betrachten geben wir hier deren Strukturfaktoren an. Für das BCC Gitter nimmt man als Bravais-Gitterbasisvektoren $a\hat{x}$, $a\hat{y}$ und $a\hat{z}$. Die Basis dieses Gitters lautet dann:

$$\vec{d}_1 = \vec{0}, \quad \vec{d}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}).$$

Nun ist das reziproke Gitter wieder ein einfach kubisches Gitter mit einer Gitterkonstante von $2\pi/a$ und einem Strukturfaktor von

$$S_{\vec{K}} = 1 + \exp[-i\frac{1}{2}a\vec{K}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})] = 1 + \exp[-i\pi(n_1 + n_2 + n_3)] = 1 + (-1)^{n_1+n_2+n_3}$$

Dieser Faktor ergibt 2 für gerade Summe der Indizes des reziproken Gittervektors und 0 für ungerade Summe.

Ist der Kristall aus mehreren Atomen aufgebaut nimmt der Strukturfaktor die Form

$$S_{\vec{K}} = \sum_{j=1}^n f_j \exp(-i\vec{K}\vec{d}_j)$$

an. Hierbei ist f_j der sog. Formfaktor, der von der Atomart am Ort \vec{d}_j abhängt. Dabei ist $f_j(\vec{K})$ definiert als:

$$f_j(\vec{K}) = \int d\vec{r} e^{-i\vec{K}\vec{r}} n_j(\vec{r})$$

und gibt also die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung des Atoms am Ort \vec{d}_j an.

Einschub zur diskreten Fouriertransformation. Sei eine periodische Funktion f mit Periode a gegeben, so kann diese dargestellt werden als:

$$f(x) = \sum_k f_k e^{i\frac{2\pi}{a}kx}, \quad \text{mit } f_k = \frac{1}{a} \int_0^a f(x) \exp(-i\frac{2\pi}{a}kx)$$

ist f reellwertig, so gilt $c_k = c_{-k}^*$. Verallgemeinert auf den n-dimensionalen Raum ergibt das:

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} f_{\vec{K}} \exp(i\vec{K}\vec{r}), \quad \text{mit } f_{\vec{K}} = \frac{1}{V_{Zelle}} \int_{V_{Zelle}} dV f(\vec{r}) \exp(-i\vec{K}\vec{r})$$

wobei V_{Zelle} der Volumenbereich einer primitiven Gitterzelle ist.

Röntgenstrukturanalyse – 2

Von jedem Volumenelement, an dem gestreut wird, geht eine Kugelwelle aus. Im Detektor, der sich in einer Richtung \vec{k}' (gibt hier nur die räumliche Orientierung, also die Winkel θ, ϕ an) befindet interferieren alle diese Wahrscheinlichkeitsamplituden, so daß wir zur Berechnung dieser Interferenzen zwei Strahlen betrachten, deren Einfallsrichtung durch \vec{k} und deren Ausfallsrichtung durch \vec{k}' gegeben ist.

Nun also: Zwischen Strahlen derselben Ebenen Welle mit Wellenvektor \vec{k} , die von zwei Volumenelementen im Abstand \vec{r} in dieselbe Richtung \vec{k}' gestreut werden besteht eine Phasendifferenz von

$$\Delta\varphi = \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}].$$

Die Amplitude der gestreuten Welle ist proportional zur lokalen Elektronenkonzentration $n(\vec{x})$. Die gesamte Amplitude der in Richtung \vec{k}' gestreuten Welle ist proportional dem Integral über den Kristall von $n(\vec{x})dV$ mal dem Phasenfaktor $\exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}]$. Also ist die Amplitude des elektrischen oder magnetischen Feldvektors in der gestreuten EM-Welle proportional zu folgendem Integral F , das wir Streuamplitude nennen:

$$F = \int dV n(\vec{x}) \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{x}] = \int dV n(\vec{x}) \exp[-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{x}].$$

Nun gilt aber wegen der periodischen Struktur des Kristalls:

$$n(\vec{x} + \vec{T}) = \sum_{\vec{K}} n_{\vec{K}} \exp[i\vec{K}\vec{x}] \exp[i\vec{K}\vec{T}] = \sum_{\vec{K}} n_{\vec{K}} \exp[i\vec{K}\vec{x}]$$

falls \vec{T} Vektoren aus dem Bravais-Gitter sind. Nun muß man die Integration nicht mehr über den gesamten Kristall ausführen, sondern nur noch über eine Elementarzelle V_C :

$$F = \sum_{\vec{K}} \int_{V_C} dV n_{\vec{K}} \exp[i(\vec{K} - \Delta\vec{k}) \cdot \vec{x}].$$

Falls nun der Phasenfaktor $\exp[i(\vec{K} - \Delta\vec{k}) \cdot \vec{x}]$ nicht 1 ist ist der Wert von F zu vernachlässigen, da die Integration über die Elementarzelle einer Mittelung aller "Phasenvektoren" (in der komplexen Ebene) entspricht und ihr Mittel ist null. D.h. F ist nur wesentlich von null verschieden, falls $\Delta\vec{k}$ ein reziproker

Gittervektor ist.

Sei nun also $\Delta\vec{k}$ ein reziproker Gittervektor z.B. \vec{K} . Dann gilt für die zu diesem Gittervektor gehörige Streuamplitude $F_{\vec{K}}$:

$$F_{\vec{K}} = N \int_{V_C} dV n(\vec{x}) \exp[-i\vec{K} \cdot \vec{x}] = N S_{\vec{K}}$$

Den Faktor N erhält man, wenn man einen Kristall mit N Elementarzellen betrachtet und die Integration nur noch über die Elementarzelle ausführt. $S_{\vec{K}}$ heißt Strukturfaktor.

Schreibt man nun die Gesamtelektronenkonzentration $n(\vec{x})$ um in eine Summe über alle Beiträge, die jedes Atom in der Elementarzelle zur Gesamtelektronenkonzentration beiträgt:

$$n(\vec{x}) = \sum_j n_j(\vec{x} - \vec{x}_j)$$

wobei n_j und \vec{x}_j jeweils die Elektronenkonzentration des j -ten Atoms bzw. dessen Koordinaten bezeichnet, so erhält man für den Strukturfaktor:

$$S_{\vec{K}} = \sum_j \int_{V_C} dV n_j(\vec{x} - \vec{x}_j) \exp(-i\vec{K}\vec{x}) = \sum_j \exp(-i\vec{K}\vec{x}_j) \int_{V_C} dV n_j(\vec{\rho}) \exp(-i\vec{K}\vec{\rho}) = \sum_j f_j \exp(-i\vec{K}\vec{x}_j)$$

Wobei $f_j = \int_{V_C} dV n_j(\vec{\rho}) \exp(-i\vec{K}\vec{\rho})$ der Atomformfaktor genannt wird. Der Strukturfaktor muß nicht reell sein; die gestreute Intensität enthält die reelle Größe S^*S .