

## 3.4 Die Intensität der gebeugten Wellen

### 3.4.1 Der Strukturfaktor

#### Die Streuamplitude

**Wir wissen es schon:** Das Bragg-Gesetz  $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}$  gibt nur die *Lage* der Reflexe an, nicht aber deren **Intensität**.

In anderen Worten: Haben wir einen Kristall, eine einfallende Welle und einen Bildschirm irgendwo, so sagt uns die Bragg-Beziehung zwar *wo* auf unserem Bildschirm wir überhaupt damit rechnen können, daß gebeugte Wellen auftreffen; aber keineswegs wie groß die Intensität der dort möglichen Wellen, kurz die Intensität des **Reflexes** sein wird.

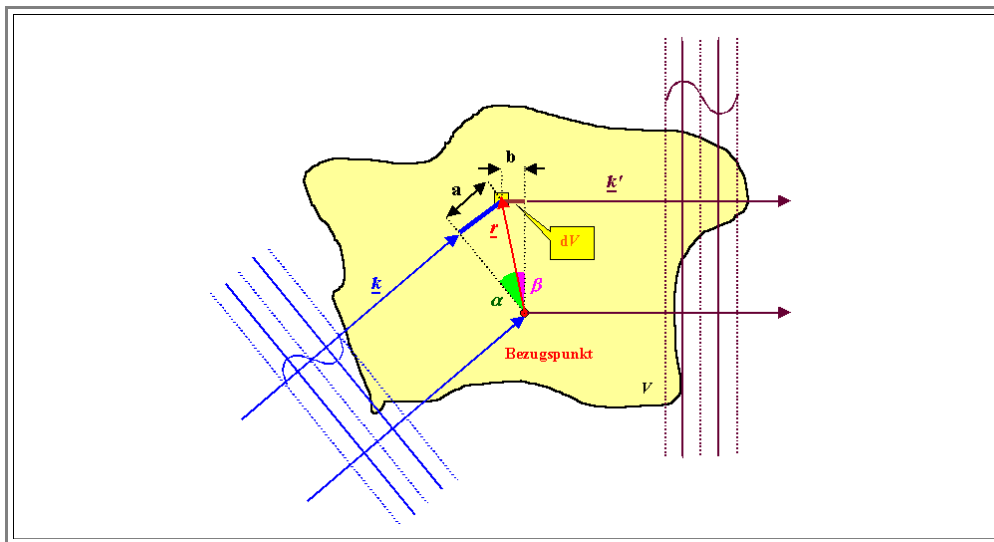
Schon rein logisch ist klar: Ein mathematisches Gitter wird eine reale Welle überhaupt nicht beeinflussen, die Streuung von Wellen erfolgt nicht am Gitter, sondern an Atomen. Anders ausgedrückt:

Die **Intensität** eines möglichen Reflexes ist durch die **Basis** bedingt, d.h. durch die **Atome** die aus einem **Gitter** einen **Kristall** machen; sie kann zunächst mal jeden Wert annehmen.

Insbesondere kann die Intensität auch = 0 sein - d.h. der Reflex ist zwar durch die Bragg-Bedingung *erlaubt*, aber man sieht ihn nicht!

Die Reflexintensitäten werden durch den sogenannten **Strukturfaktor** bestimmt. Der Strukturfaktor wiederum ist abhängig von der Art und Verteilung der Atome in der Elementarzelle - d.h. von der Basis.

Zu seiner Berechnung müssen wir etwas Aufwand treiben. Dazu betrachten wir die Streuung einer einfallenden ebenen Welle mit Wellenvektor  $\mathbf{k}$  an einem beliebigen **Streuervolumen**  $V$  eines beliebigen Körpers. Das ist unten schematisch gezeigt.



Wir betrachten jetzt die Wechselwirkung der einfallenden ebenen Welle mit den Atomen des Kristalls in einem differentiell kleinen Volumenelement  $dV$  des Streuvolumens am **Aufpunkt**  $\mathbf{r}$ .

Dabei mag eine Kugelwelle oder irgendetwas angeregt werden. Was auch immer von  $dV$  ausgestrahlt wird, wir interessieren uns erstmal ausschließlich für die Komponente, die mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  in  $\mathbf{k}$  Richtung läuft.

An dieser Stelle ist  $\mathbf{k}'$  aber noch nicht definiert - wir könnten jede *beliebige* Richtung und jeden beliebigen Betrag betrachten. Um einfach weiterzukommen, müssen wir jetzt aber Annahmen machen bzw. spezielle Fälle betrachten.

Die erste Eingrenzung ist noch einfach: Wir wollen hier nur **elastische Streuung** betrachten, d.h. die Energie der Wellen soll sich nicht ändern und damit muß gelten

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$$

Wir beschreiben jetzt die einfallende Welle mit  $\mathbf{W}_{\text{ein}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ , d.h. aus Gründen der Einfachheit mit einer Amplitude = 1. Dabei ist es noch gleichgültig, um was für Wellen es sich handelt. Alles was "wellen" kann, ist in der Gleichung erfaßt.

Der aus unserem Volumenelement  $dV$  kommende in  $\mathbf{k}$  Richtung laufende Teil der gebeugten Welle  $\mathbf{W}'$  muß dann so aussehen

$$d\mathbf{W}' = F'_{\text{loc}}(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{k}'\mathbf{r})$$

●  $F'_{loc}(r)$  nennen wir die **lokale Streuamplitude** des Ortes  $r$ . Sie wird natürlich davon abhängen, was genau am Ort  $r$  sich befindet.

Den gesamten aus  $V$  kommenden in  $k$  Richtung laufenden Teil der gebeugten Welle  $W'$  schreiben wir jetzt einfach als

$$W' = A \cdot \exp(i k r)$$

Zur **gesamten** Amplitude  $A$  tragen alle Volumenelemente  $dV$  bei; wir können  $A$  in  $k$  Richtung also durch Aufsummieren bzw. -integrieren der **lokalen Streuamplituden**  $F'_{loc}(r)$  erhalten:

$$A = \text{const.} \cdot \int_V F'_{loc}(r) \cdot dV$$

● Die Konstante vor dem Integral ist hier noch ziemlich witzlos und dient nur der Schreibökonomie, da wir sie in späteren Gleichungen dann nicht mehr in  $F'_{loc}$  berücksichtigen müssen.

Der entscheidende Faktor ist also die **lokale Streuamplitude**  $F'_{loc}$ . In ihr stecken wiederum **zwei** Teile:

1. Ein Term der die Wechselwirkung mit der in  $dV$  enthalten Materie beschreibt. Darüber wissen **wir** a priori **nichts** - wir müssen also eine Annahme machen.

● Die Annahme ist einfach für Elektronen- und Röntgenwellen: Die Wechselwirkung der Atome mit diesen Wellen ist **proportional** zur **Elektronendichte**  $\rho(r)$  in  $dV$ .

● Atome mit hoher Ordnungszahl und damit mit höherer (mittlerer) Elektronendichte streuen diese Wellen also stärker als leichte Atome - das ist offenkundig keine abwegige Annahme.

2. Ein Term  $\exp[i \cdot \varphi(r)]$ , der die **Phase**  $\varphi$  der gestreuten Welle enthält. Wer das nicht auf Anhieb versteht, betätigt den [Link](#)

● Das ist vielleicht nicht auf Anhieb einsichtig, aber wie obiges Bild zeigt, ist die Phase der in  $k$  Richtung gestreuten Welle von Ort zu Ort **verschieden** - und wir müssen das berücksichtigen!

Damit können wir die **lokale Streuamplitude** schreiben als

$$F'_{loc}(r) = \text{const.} \cdot \rho(r) \cdot \exp[i \cdot \varphi(r)] = \text{const.} \cdot F_{loc}(r)$$

● Wir machen jetzt also einen Übergang zu einer "ungestrichenen" lokalen Strukturamplitude da wir die (uninteressante) Proportionalitätskonstante wie schon angedeutet **vor** dem Integral **verstecken** (und vergessen) können.

Das ist die entscheidende Gleichung. Der Rest ist jetzt (ziemlich trickreiche) Mathematik.

●  $F_{loc}(r)$  und die Phasenverschiebung  $\varphi(r)$  sind Funktionen des Ortes; wir müssen sie kennen um das Integral auszurechnen.

Die Phasenverschiebung ist leicht auszurechnen; sie ergibt sich aus der Summe der Längen  $a$  und  $b$  in obigem Bild, die ihrerseits geschrieben werden können als

$$a = |r| \cdot \sin \alpha$$

$$b = |r| \cdot \sin \beta$$

Die **Länge**  $a$  wird zu einer **Phase**  $\varphi_a$  über die **elementare Beziehung**  $a/\lambda = \varphi_a/2\pi$ , damit erhalten wir

$$\varphi_a = \frac{2 \cdot a \cdot \pi}{\lambda} = \frac{2\pi \cdot |r| \cdot \sin \alpha}{\lambda}$$

● Der Faktor  $2\pi/\lambda$  ist natürlich **nichts anderes** als  $|k|$ ; wir können also auch schreiben

$$\varphi_a = |k| \cdot |r| \cdot \sin \alpha = |k| \cdot |r| \cdot \cos(90^\circ - \alpha) = k \cdot r$$

$$\varphi_b = \quad \quad \quad - k' \cdot r$$

Die Phasen ergeben sich also einfach aus den [Skalarprodukten](#) der Wellenvektoren mit dem Ortsvektor (wobei wir die Herleitung der Beziehung für  $\varphi_b$  der Eigeninitiative überlassen; wer zu faul ist schaut in den [Link](#)).

Die gesamte Phasenverschiebung  $\varphi = \varphi_a + \varphi_b$  ist also

$$\varphi(\underline{r}) = \underline{r} \cdot (\underline{k} - \underline{k}')$$

Wir erhalten damit für die *lokale* [Streuamplitude](#)  $F_{\text{loc}}(\underline{r})$

$$F_{\text{loc}}(\underline{r}) = \rho(\underline{r}) \cdot \exp [i \cdot \underline{r} \cdot (\underline{k} - \underline{k}')] ]$$

und für die *gesamte* Streuamplitude  $F$

$$F = \int_V F_{\text{loc}}(\underline{r}) \cdot dV = \int_V \rho(\underline{r}) \cdot e^{i \underline{r} \cdot (\underline{k} - \underline{k}')} \cdot dV$$

Das sieht nun sehr wie eine [Fouriertransformierte](#) der Ladungsdichte  $\rho(\underline{r})$  aus; es ist nur nicht ganz klar welche Bedeutung dann der neuen Variablen  $\underline{k} - \underline{k}'$  zukommt.

Hier begännen die ernsthafte Herleitung der Beugung in Kristallen. Wir wollen aber nur die wesentlichen Schritte skizzieren, um dann mit unserem bereits vorhanden Wissen weiterzumachen. Wer will, kann diesen blauen Block überspringen.

Zunächst überlegt man sich, daß  $\rho(\underline{r})$  immer eine im *Raumgitter* periodische Funktion sein muß, d.h.  $\rho(\underline{r} + \underline{T}) = \rho(\underline{r})$ .

Damit muß rein mathematisch eine Fourierentwicklung in einem "reziproken" Raum möglich sein. Wenn man die mathematische Analyse durchführt, "entdeckt" man zwangsläufig das **reziproke Gitter** als [Fouriertransformierte des Raumgitters](#).

$\rho(\underline{r})$  wird damit zu

$$\rho(\underline{r}) = \sum n_{\underline{G}} \cdot e^{i(\underline{G} \cdot \underline{r})}$$

$$n_{\underline{G}} = \frac{1}{V} \int_V \rho(\underline{r}) \cdot e^{-i(\underline{G} \cdot \underline{r})} \cdot dV$$

Setzt man das in die Gleichung für die Strukturamplitude  $F$  ein, erhält man nach [einiger Rechnung](#), daß nur für  $\underline{k} - \underline{k}' = \underline{G} \pm \Delta \underline{k}$  die Strukturamplitude wesentlich verschieden ist von 0.

In anderen Worten: Man erhält die Bragg-Bedingung, noch verziert mit einer zulässigen Abweichung im Wellenvektor, die quantitativ die [früher schon besprochene](#) Ausdehnung der reziproken Gitter"punkte" angibt.

$$\Delta \underline{k} \approx \frac{2\pi}{L}$$

$L$  = Ausdehnung des Kristalls.

Damit hat man den Punkt erreicht, an dem wir jetzt weitermachen.

In der Formel für die Streuamplitude steht im Exponenten der Ausdruck  $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ , und für  $\mathbf{k}'$  sind noch *beliebige* Richtungen zugelassen (nur der Betrag liegt fest, da wir *elastische Streuung* behandeln).

- Wir wissen aber bereits, daß für alle  $\mathbf{k}'$  Werte die *nicht* der Braggbedingung  $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}$ , und  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$  genügen, *keine* Beugung stattfindet und damit auch die Amplitude der gebeugten Welle automatisch = 0 ist.
- Präziser ausgedrückt: Was auch immer lokal in jedem  $dV$  in "falsche"; d.h. nicht der Bragg-Bedingung genügende  $\mathbf{k}'$  Richtungen gestreut wird - und Streuung findet immer statt! - wird sich schlicht "weginterferieren"

Das ist sehr *praktisch!* Denn wir müssen die Formel für die Streuamplitude also nicht für alle möglichen  $\mathbf{k}'$  auswerten, sondern *nur noch* in der Form

$$F = \int_V \rho(\mathbf{r}) \cdot \exp(i \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{G}) \cdot dV$$

Das ist eine enorme Vereinfachung, da wir jetzt nur noch für eine endliche Anzahl von reziproken Gittervektoren rechnen müssen (wie schon mehrmals angedeutet, können wir i.d.R. die "großen"  $\mathbf{G}$  vernachlässigen).

- Wir nennen  $F$  jetzt auch nicht mehr *Streu* amplitude, sondern **Strukturamplitude**  $F_{\mathbf{G}}$ , da wir jetzt nur noch Kristalle betrachten (die Formeln für die Streuamplitude gelten für *alle* Materialien - amorph, inhomogen, was auch immer). Den Index " $\mathbf{s}$ " lassen wir später aus Bequemlichkeit dann auch noch weg.
- Aufzupassen ist aber noch an einer Stelle: Die **Intensität**  $I_{\mathbf{G}}$  der an der Netzebenenchar mit dem reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$  gebeugten Welle ist durch das *Quadrat* der Amplitude gegeben, d.h. wir haben

$$I = |F_{\mathbf{G}}|^2$$

- und dabei müssen wir berücksichtigen, daß die Strukturamplitude eine komplexe Größe ist. Eigentlich hätten wir auch " $\propto$ " (proportional) statt "=" (gleich) schreiben müssen, aber das bringt nur wieder eine für's Prinzip unwichtige (und auch von der Größe von  $V$ ) abhängige Konstante.

## Berechnung der Strukturamplitude

Die Integration läuft über einen Kristall mit dem Volumen  $V$ . Das Integral kann man nun stark vereinfachen, indem man zunächst nur über das Volumen *einer* Elementarzelle (**EZ**) integriert, und anschließend über alle **EZ** summiert, d.h. den erhaltenen Wert mit der Zahl der Elementarzellen multipliziert.

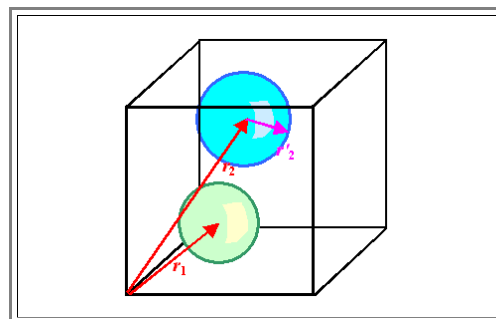
- Das können wir tun, denn das Integral muß für *jede* **EZ** denselben Wert liefern; sie sind ja alle identisch. Schematisch machen wir folgende Aufspaltung

$$\int_V = \sum_{EZ} \int_{EZ} = \frac{V}{V_{EZ}} \cdot \int_{EZ}$$

- Dabei ist natürlich nur das Integral über die Elementarzelle von Interesse, denn der Rest liefert mal wieder nur eine lästige Konstante, die wir "vergessen".
  - Um das verbleibende Integral auszuwerten, kommen wir nun nicht umhin,  $j$  Atome in die **EZ** "einzufüllen", d.h. eine Basis zu definieren. Der Index  $j$  ist damit eine ganze Zahl, die die Atome numeriert *und* ihre Art kennzeichnet.
- Eine beliebige Basis definieren wir jetzt also, indem wir einen Nullpunkt wählen (zweckmäßigerweise eine Ecke der **EZ**), und den  $j$  Atomen je einen Vektor  $\mathbf{r}_j$  zuweisen, der die Lage des Atoms in der **EZ** definiert. Damit bekommen wir einen Satz von  $\mathbf{r}_j$ , der (zusammen mit einer Tabelle der Atomsorten) die Basis eindeutig definiert.
- Das klingt abstrakt, ist aber ganz einfach. Die nachfolgenden Beispiele illustrieren dies:

Kristall	Gittertyp	$r_j$	Atom
Fe	bcc	$r_1 = (0 \ 0 \ 0)$ $r_2 = (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$	Fe Fe
Al	fcc	$r_1 = (0 \ 0 \ 0)$ $r_2 = (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$ $r_3 = (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$ $r_4 = (0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$	Al Al Al Al
Si	fcc diamond	$r_1 = (0 \ 0 \ 0)$ $r_2 = (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$ $r_3 = (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$ $r_4 = (0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$ $r_5 = (\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4})$ $r_6 = (\frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{1}{4})$ $r_7 = (\frac{3}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{3}{4})$ $r_8 = (\frac{1}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{3}{4})$	Si Si Si Si Si Si Si Si
GaAs	fcc diamond	$r_1 = (0 \ 0 \ 0)$ $r_2 = (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$ $r_3 = (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$ $r_4 = (0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$ $r_5 = (\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4})$ $r_6 = (\frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{1}{4})$ $r_7 = (\frac{3}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{3}{4})$ $r_8 = (\frac{1}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{3}{4})$	Ga Ga Ga Ga As As As As

- Aber Materialwissenschaftler geben nicht so leicht auf und haben noch Tricks auf Lager: Wir vereinfachen die Integration über die Elementarzelle!
- Wir führen die Integration innerhalb der EZ nur in einer Kugel um die diversen Atome durch; mit Kugeldurchmesser  $\approx$  Atomradius, und *summieren* dann einfach die insgesamt  $j$  "Kugel"-Integrale. Das ist im Bild unten für 2 Atome illustriert.



- ▶ Die Einzelintegrationen laufen jetzt über eine Hilfsvariable  $r'$ , die die Umgebung eines Atoms "abtastet".
- Damit haben wir natürlich den Bereich zwischen den Atomen nicht berücksichtigt. Aber dort ist die Elektronendichte sowieso = 0 oder zumindest klein, es wird also nicht viel fehlen.
- Wir erhalten dann *näherungsweise* für die **Strukturamplitude**  $F_S$  aus *einer* EZ

$$F_S = \sum_j \int_{V'} \rho(r_j + r') \cdot \exp[i(r_j + r') \cdot G] \cdot dV$$

$$F_S = \sum_j \exp[i \cdot r_j \cdot G] \cdot \int_{V'} \rho(r_j + r') \cdot \exp[i \cdot r' \cdot G] \cdot dV$$

- ▶ Damit sind wir am Ende der allgemeinen Überlegungen. Weiter kommt man nur noch für spezifische Kristalle. Was ist nun konkret zu tun? Erstmals noch eine ganze Menge, wir listen das mal kurz auf:

1. Wir wählen den gewünschten Reflex; d.h. einen bestimmten  $\underline{G}$ -Vektor, z.B.  $\underline{G} = (111)$ . Das bedeutet, daß wir jetzt die Intensität der an  $\{111\}$  Ebenen gebeugten Strahlung bestimmen wollen. In unserer "Versuchsanordnung" ist dabei die Bragg-Bedingung erfüllt, denn das haben wir in die Formel hineingesteckt - nur dafür gilt sie.

2. Wir wählen den gewünschten Kristall, d.h. Gittertyp und Basis. Damit ist der  $r_j$ -Satz festgelegt und die Elektronendichte um  $r_j$  herum - in der jeweils verfügbaren Näherung.

Falls wir über die Elektronendichte eines gegebenen Atoms nichts genaues wissen, nehmen wir in *nullter* Näherung eine konstante Dichte (= Zahl der Elektronen durch Atomvolumen); in einer *ersten* Näherung eine kugelsymmetrische, aber nicht mehr konstante Dichte, und in einer zweiten Näherung eine Dichte die die Bindungen berücksichtigt - z.B. die Keulen der  $sp^3$  Hybridorbitale .

3. Wir führen jetzt die einzelnen Integrationen durch - zunächst für alle Arten von Kristallen und Beugungsvektoren.

Dabei fällt uns aber auf, daß in der Nullten und ersten Näherung für viele Strukturen *immer dasselbe herauskommt* (bis auf eine Konstante) - unabhängig vom gewählten Kristall. Schließlich integrieren wir im wesentlichen nur in einer Kugel herum - wo diese Kugel in der **EZ** sitzt und wieviele andere Kugeln noch da sind, ist völlig unerheblich.

Das heißt, wir machen diese Integration *nur einmal* - für alle **92** Atome und für die halbwegs niedrig indizierten reziproken Gittervektoren. Genauer gesagt - *wir* machen diese Integration gar nicht, denn das wurde längst gemacht und die Werte sind tabelliert.

Wir definieren deshalb einfach einen **Atomformfaktor**  $f_j$ , gegeben durch das bestimmte Integral

$$f_j = \int_V \rho(r_j) \cdot \exp [i \cdot r_j \cdot \underline{G}] \cdot dV$$

und erhalten damit als vereinfachte **Formel für die Strukturamplitude**

$$F_s = \sum_j f_j \cdot \exp [i \cdot r_j \cdot \underline{G}]$$

4. Damit berechnen wir jetzt die Strukturamplitude für den gewählten Reflex durch Aufsummieren der Komponenten.

Heureka! Die Strukturamplitude ist nun verhältnismäßig einfach auszurechnen - immer vorausgesetzt, man kennt die Atomformfaktoren  $f_j$  . Aber wir sind immer noch nicht fertig:

Wenn man dieses Programm wirklich ausführt, finden sich sogar noch ein paar ganz allgemeine und extrem nützliche *Regeln* , die wir im nächsten Unterkapitel anschauen wollen. Dabei muß man noch nicht mal immer die Atomformfaktoren wirklich ausrechnen.

Vorher aber noch ein letztes Wort zu den wirklich *gemessenen Intensitäten*.

Wir müssen nicht nur eine bisher nicht näher erläuterte Proportionalitätskonstante bedenken (die z.B. für Elektronen- oder Röntgenstrahlen sehr verschieden sein wird, sondern auch das beugende Volumen  $V$ .

In der Praxis kommt der gebeugte Strahl aber fast nie aus dem *gesamten* Volumen der Probe, denn entweder wird unser einfallender (dünner) Strahl gar nicht das gesamte Volumen anregen, oder die gebeugte Intensität kommt nur aus einigen Körnern unbekannter Größe eines Polykristalls (da nur dort die Bragg-Bedingung erfüllt ist), oder beides zusammen.

Außerdem hängt die Intensität noch davon ab, wie exakt wir die Bragg-Bedingung erfüllen. Die Formel für die Strukturamplitude gilt nur für exakte Erfüllung, wir erhalten aber auch noch Intensität wenn wir knapp danebenliegen.

In der Praxis sind deshalb die *absoluten* Intensitäten nicht so wichtig. Viel wichtiger sind die Intensitäts *verhältnisse* zwischen den Reflexen, und das ist es was man mißt und auswertet.