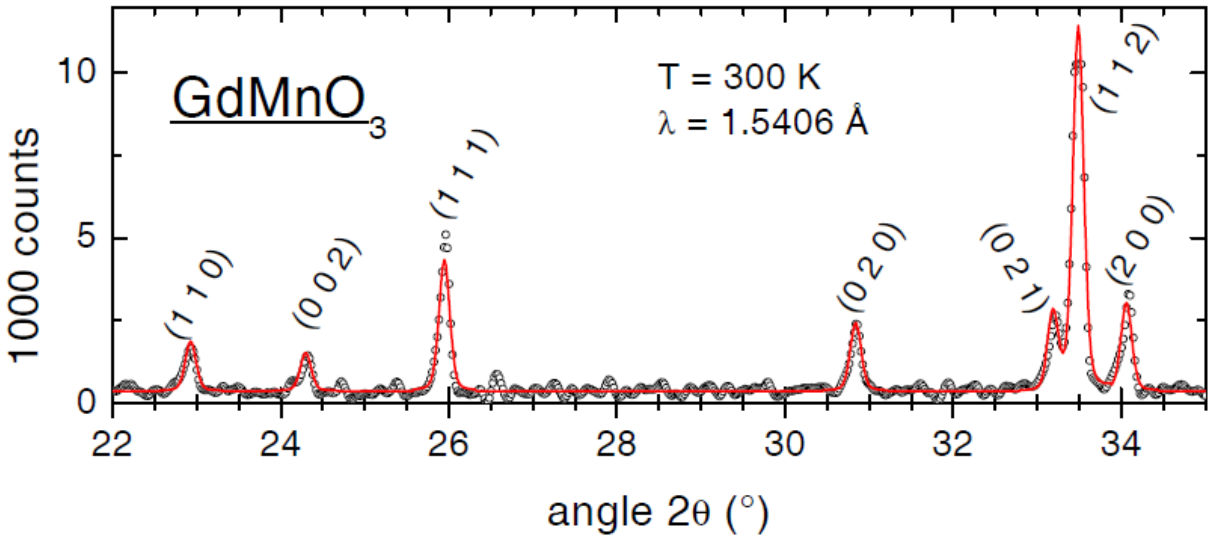
Struktur der Materie - Festkörperphysik
Übungsblatt 3

Besprechung am Do. 5. Dez. 2013

Aufgabe 3.1: Röntgenstrukturbestimmung II

Sie sehen einen Auschnitt aus dem Pulverdiffraktorgramm von $GdMnO_3$, das in der orthorhombisch verzerrten Perowskitstruktur vorliegt.

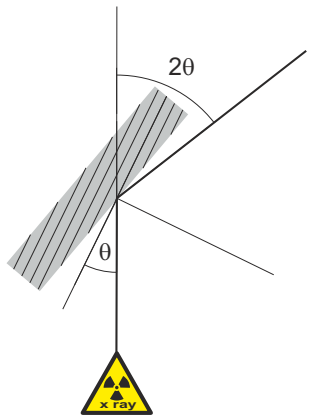


a) Lesen Sie die Streuwinkel 2θ für die Reflexe (2 0 0), (0 2 0) und (0 0 2) aus dem Diagramm ab und bestimmen Sie daraus die pseudokubischen Gitterparameter a, b und c.
Lösung: Streuwinkel $2\theta(002) = 24.25° \Rightarrow \theta_{002} = 12.125°$; aus $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$ (vgl. Aufgabe 2.4) $\Rightarrow d_{002} = c/2 = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{002}}$ (Bragg-Gesetz) $\Rightarrow c = 7.33$ Å.
$2\theta(020) = 30.8° \Rightarrow b = 5.80$ Å
$2\theta(200) = 34.1° \Rightarrow a = 5.25$ Å.

b) Prüfen Sie Ihr Ergebnis aus a), indem Sie den Streuwinkel für den (1 1 2)-Reflex berechnen und mit dem Messergebnis vergleichen.
Lösung: $\frac{1}{d_{112}^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{4}{c^2} \Rightarrow d_{112} = 2,67$ Å$\Rightarrow \theta_{112} = 16.75°$ (Bragg), Streuwinkel $2\theta = 33.5°$.

Aufgabe 3.2: Röntgenstrukturbestimmung III

In der Debye-Scherrer-Methode wird eine *pulverförmige* Probe untersucht, in der alle Kristallorientierungen zufällig verteilt vorliegen. Erklären Sie, weshalb es dabei (trotzdem!) diskrete Röntgenreflexe gibt statt eines diffusen Kontinuums. Wie sieht das Bild eines solchen Reflexes auf einem Schirm bzw. einer Fotoplatte aus?
Lösung: Man stelle sich zunächst einen Einkristall vor, der unter einem bestimmten Winkel im Röntgenstrahl steht. Man dreht den Kristall um eine Achse senkrecht zum Strahl, bis man einen Winkel erreicht, für den gerade die Braggbedingung von einem Satz von Netzebenen erfüllt wird (s. Abb.), und man unter dem Winkel 2θ gegen den einfallenden Röntgenstrahl konstruktive Interferenz erhält - hier beobachtet man einen Röntgenreflex. Da die Wellenlänge festgelegt ist,



und man nur einen diskreten Satz von Netzebenen im Kristall hat, gibt es auch nur diskrete Winkel, die die Braggbedingung für die jeweiligen Netzebenen erfüllen, und jedem Netzebenen Satz läßt sich eindeutig ein Streuwinkel bzw. ein Reflex zuordnen. Indem man den Kristall weiter um die Achse senkrecht zum Strahl dreht, fährt man alle möglichen Reflexe ab. Hat man einen Reflex erreicht, kann man den Kristall um die Strahlachse drehen, ohne dabei die Braggbedingung zu verletzen - der Einfallswinkel und somit auch der Streuwinkel ändert sich dabei nicht! Der Röntgenreflex wandert dabei auf einem Kegelmantel mit der Spitze auf der Probenoberfläche und dem Öffnungswinkel 2θ um die Strahlachse. Diese beiden Drehachsen ermöglichen es, jeden beliebigen Winkel im Raum zu erreichen. In einer Pulverprobe sind mikroskopische Kristallite mit beliebiger Orientierung zufällig verteilt, so dass der jeder beliebige Einfallswinkel vorkommt, und man alle möglichen Röntgenreflexe gleichzeitig beobachten kann. Auf einem Schirm oder Film sieht man die Schnitte der Kegelmäntel, für die die Braggbedingung erfüllt wird, also (Auschnitte aus) Kreisbögen.

Aufgabe 3.3: Phononen - zweiatomige Kette

a) Berechnen Sie die Dispersionsrelation der ("unendlich" ausgedehnten) zweiatomigen linearen Kette. Stellen Sie hierzu unter Berücksichtigung der Wechselwirkung ausschließlich nächster Nachbarn die Bewegungsgleichungen für longitudinale Auslenkungen zweier benachbarter Atome mit Massen M und m und einer Kraftkonstanten C auf. Skizzieren und interpretieren Sie das Ergebnis für $\omega(k)$. Hinweis: Es ist hilfreich, das Problem über die *Auslenkungen* u_s und v_s aus der Ruhelage für die unterschiedlichen Massen zu parametrisieren (s. Kittel, Kap. 4). Sie bekommen dann zwei Bewegungsgleichungen, welche sich mit dem Ansatz einer ebenen Welle $u_s = u\exp(iska - i\omega t)$ bzw. $v_s = v\exp(iska - i\omega t)$ lösen lassen ($k = 2\pi/\lambda$: Wellenzahl; a: Gitterkonstante).

Lösung: s. Kittel Kap. 4, Formeln (18) - (22);

vollständige Lsg.: $\omega_\pm^2 = \frac{C(M+m)}{Mm}\left(1 \pm \sqrt{1 - 2\frac{Mm}{(M+m)^2}(1-\cos ka)}\right)$, vgl. Kittel Kap. 4 Abb. 7.

b) Zeigen Sie, dass für $M = m$ die Dispersionsrelation für die einatomige Kette reproduziert wird. Berechnen Sie für eine Kette aus Atomen der molaren Masse $M_{\text{Mol}} = 200$ g mit der Gitterkonstante $a = 4$ Å und der Schallgeschwindigkeit $v_s = 4000\,\frac{\text{m}}{\text{s}}$ die Kraftkonstante C und die Frequenz am Rand der Brillouinzone.

Lösung: $M = m \Rightarrow \omega = 2\sqrt{C/M}|\sin\frac{ka'}{2}|$, $a' = a/2$ ($a =$ Abstand gleicher Atome für $M \neq m$!).

$v_s = \frac{\partial\omega}{\partial k}|_{k=0} = \sqrt{C/M}a' \Rightarrow C = 33.3$ kg/s^2, $\omega(k = \pi/a') = 2\sqrt{C/M} = 2v_s/a' = 2\times 10^{13}$ s^{-1}.

Aufgabe 3.4: Wärmekapazität

a) Berechnen Sie die spezifische Wärme eines einatomigen Kristalls mit Gitterkonstante a und Volumen $V = L^d$ im Einsteinmodell für $d = 1, 2, 3$ Dimensionen.

Lösung: Frequenz konstant $\omega_\mathrm{E} \Rightarrow C_\mathrm{V} = dNk_\mathrm{B}\left(\frac{\hbar\omega_\mathrm{E}}{k_\mathrm{B}T}\right)^2 \frac{\mathrm{e}^{\hbar\omega_\mathrm{E}/k_\mathrm{B}T}}{\left(\mathrm{e}^{\hbar\omega_\mathrm{E}/k_\mathrm{B}T}-1\right)^2}$, vgl. Kittel Kap. 5

b) Bestimmen Sie für das gleiche System wie oben die phononische Zustandsdichte $D(\omega)$ und die Wärmekapazität im Debye-Modell.

Lösung: vgl. Vorlesung 03/12, Kittel Kap. 5

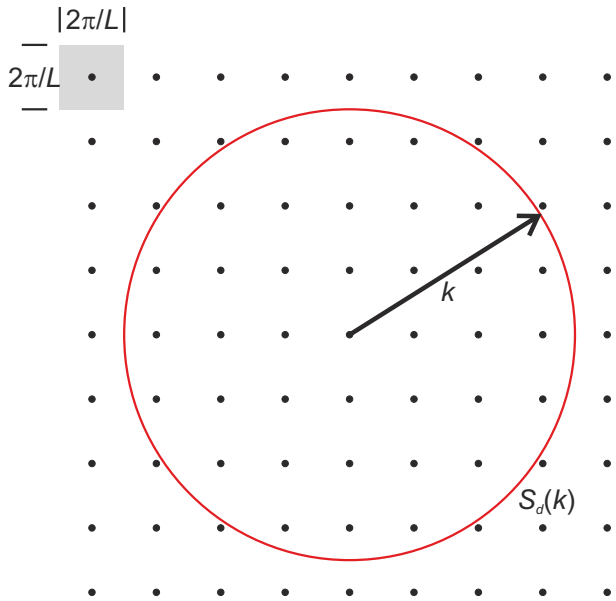
$\mathbf{d = 1}$: N k-Punkte in der 1. Brillouinzone mit Länge $2\pi/a = 2\pi/(L/N) \Rightarrow D(k) = N/(2\pi/a) = L/2\pi \Rightarrow D(\omega) = D(k)\frac{\partial k}{\partial \omega} = L/2\pi\frac{\partial k}{\partial \omega}$.

Debyemodell: $\omega(k) = v_\mathrm{s}k \Rightarrow \frac{\partial k}{\partial \omega} = 1/v_\mathrm{s} = const.$

$$\Rightarrow U(T) = \frac{L}{2\pi v_\mathrm{s}}\int_0^{\omega_\mathrm{D}} \mathrm{d}\omega \frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_\mathrm{B}T}-1} \Rightarrow C_\mathrm{V} = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk_\mathrm{B}\frac{T}{\theta_\mathrm{D}}\int_0^{x_\mathrm{D}=\theta_\mathrm{D}/T} \frac{\mathrm{d}x x^2 \mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x-1)^2}$$

cut-off: Gesamtzahl der Moden $N = k_\mathrm{D}D(k) = \frac{k_\mathrm{D}L}{2\pi} \Rightarrow x_\mathrm{D} = \theta_\mathrm{D}/T$ mit $\theta_\mathrm{D} = \hbar\omega_\mathrm{D}/k_\mathrm{B}$, $\omega_\mathrm{D} = v_\mathrm{s}k_\mathrm{D}$

$\mathbf{d > 1}$: jeder k-Punkt nimmt ein Volumen $\frac{(2\pi)^d}{L^d}$ im k-Raum ein $\Rightarrow$ Anzahl k-Punkte mit $|k| \leq \bar{k}$: $N_d(\bar{k}) = \frac{S_d(\bar{k})L^d}{(2\pi)^d}$ (vgl. Abb.) mit $S_2(k) = \pi k^2$, $S_3(k) = 4\pi k^3/3$



$D(k) = \frac{\partial N(k)}{\partial k}$, $D(\omega) = D(k)\frac{\partial k}{\partial \omega}$ mit $\omega = v_\mathrm{s}k \Rightarrow D_2(\omega) = L^2\omega/2\pi v_\mathrm{s}^2$, $D_3(\omega) = L^3\omega^2/2\pi^2 v_\mathrm{s}^3$

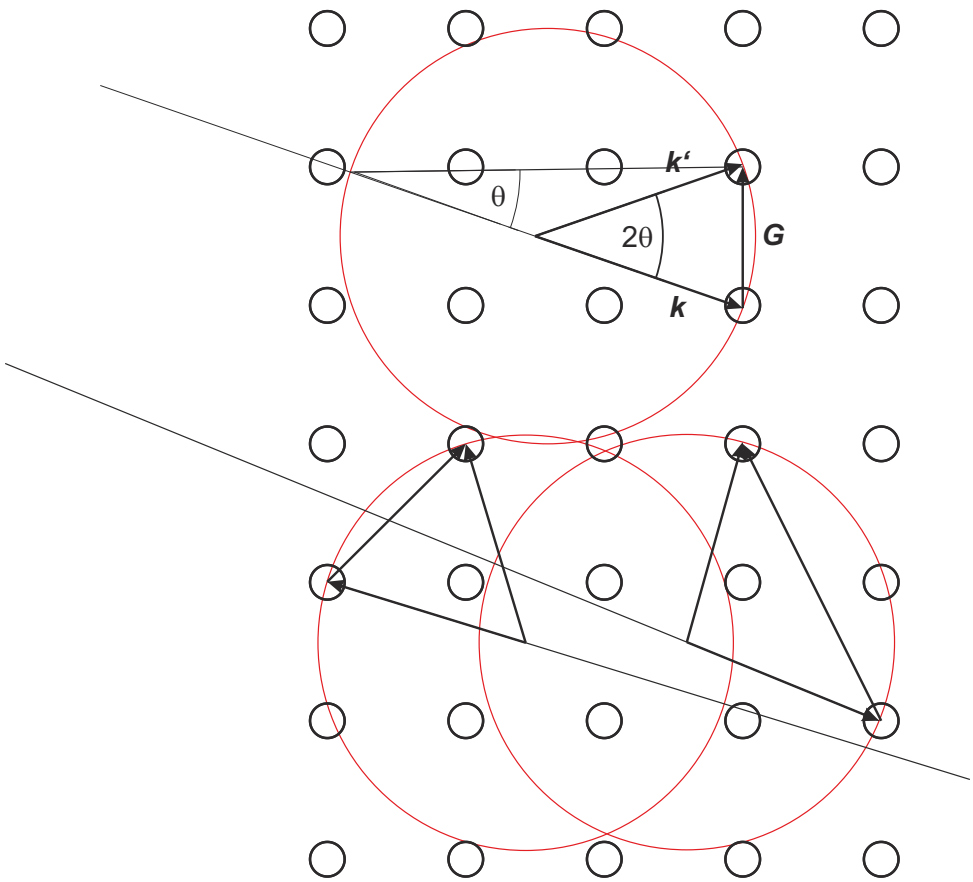
$\Rightarrow C_V^{(2)} = 4Nk_\mathrm{B}\left(\frac{T}{\theta_\mathrm{D}}\right)^2 \int_0^{x_\mathrm{D}} \frac{\mathrm{d}x x^3 \mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x-1)^2}$, $C_V^{(3)} = 9Nk_\mathrm{B}\left(\frac{T}{\theta_\mathrm{D}}\right)^3 \int_0^{x_\mathrm{D}} \frac{\mathrm{d}x x^4 \mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x-1)^2}$

c) Vergleichen Sie die Ergebnisse aus a) und b) und diskutieren Sie den Einfluss der Dimension d.

Lösung: Für $T \to \infty$ nehmen beide Modelle den klassichen Wert dNk_B an, allerdings ist die Näherung des Debyemodells $\omega \approx kv_\mathrm{s}$ in diesem Grenzwert nicht mehr gerechtfertigt.

$T \to 0 \Rightarrow$ Einsteinmodell: $C_\mathrm{V} \to \mathrm{e}^{-\hbar\omega_\mathrm{E}/k_\mathrm{B}T}$; Debyemodell: $\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}x x^{d+1}\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x-1)^2} = \text{const.} \Rightarrow C_\mathrm{V}^{(d)} \to T^d$

Das Einsteinmodell enthält die Dimension nur als Faktor: jede Raumdimension liefert einen Freiheitsgrad. Im Debyemodell geht die Dimension über die Zustandsdichte ein und führt somit unterschiedlicher T-Abhängigkeit von $C_\mathrm{V}^{(d)}$.

Aufgabe 3.5: Reziprokes Gitter II - Ewaldkonstruktion

a) Zeigen Sie, dass die Darstellung $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}$ identisch ist mit dem Bragg-Gesetz $2d \sin\theta = \lambda$.
Lösung: s. Kittel Kap. 2
b) Skizzieren Sie die Ewaldkonstruktion für ein Quadratgitter mit $a = 2,36$ Å und $\lambda = 1,54$ Å für die Reflexe (0 1), (1 1) und (-1 2). Als Beispiel ist unten die Konstruktion für (1 0) gezeigt.
Lösung: