

Beugung an 3-dimensionalen Gittern

Ein Vektor vom Koordinatenursprung zum Atom j wird beschrieben durch: $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$.
 In einer 3-dimensional periodischen Struktur, wie in einem Kristall, sind x, y, z ganze Zahlen und $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, die Vektoren, die die **Einheitszelle** im realen Raum aufspannen. Die Beträge dieser Vektoren $|\mathbf{a}|, |\mathbf{b}|, |\mathbf{c}|$ stellen die **Gitterkonstanten** dar. Diese Darstellung von \mathbf{r} kann nun zur Berechnung des Strukturfaktors für alle Atome im Kristall benutzt werden:

$$F_{Tot}(\mathbf{s}) = \sum_x \sum_y \sum_z f(s) e^{2\pi i \mathbf{s} \cdot (x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c})}$$

Unter Berücksichtigung der Laue-Bedingungen: $\mathbf{s}\mathbf{a} = h$, $\mathbf{s}\mathbf{b} = k$, $\mathbf{s}\mathbf{c} = l$, folgt:

$$F_{Tot}(h, k, l) = \sum_x \sum_y \sum_z f(s) e^{2\pi i (hx + ky + lz)}$$

h, k, l ganze Zahlen
(**Miller'sche Indizes**)

Wie in den vorangegangenen Fällen kann auch zu diesem Strukturfaktor die Fouriertransformierte angegeben werden:

$$\mathbf{r}(x, y, z) = (1/NV) \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{Tot}(h, k, l) e^{-2\pi i (hx + ky + lz)}$$

$V = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$: Volumen
 der Einheitszelle
 NV : Volumen des Kristalls

Inhalt der Einheitszelle und das Gitter

Die Röntgenbeugung gibt Information über die Eigenschaft des Kristalls und über den Inhalt der Einheitszelle. Dieser Inhalt kann aus einem einzigen Atom oder aus einem großen Molekül mit mehreren tausend Atomen bestehen. Die Elektronendichte innerhalb einer jeden Einheitszelle ist identisch. Solche sich wiederholenden Strukturen lassen sich gut mit einer **Faltung** beschreiben.

$$f(\mathbf{u}) \otimes g(\mathbf{u}) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\mathbf{r})g(\mathbf{u}-\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

Hierbei ist \otimes der Faltungsoperator, $f(\mathbf{u})$ und $g(\mathbf{u})$ sind zwei Funktionen, wobei die Variable \mathbf{u} die gleichen Werte wie \mathbf{r} annehmen kann. Von praktischer Bedeutung ist für uns die Verwendung der Deltafunktion $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{p})$ in der Faltung:

$$f(\mathbf{u}) \otimes \mathbf{d}(\mathbf{u}) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\mathbf{r})\mathbf{d}[\mathbf{u}-(\mathbf{r}-\mathbf{p})]d\mathbf{r} = f(\mathbf{u}+\mathbf{p})$$

Die Faltung einer Funktion mit der Deltafunktion „verschiebt“ die Funktion $f(\mathbf{u})$ um den Vektor \mathbf{p} . Das periodische Gitter lässt sich gut mit Deltafunktionen beschreiben:

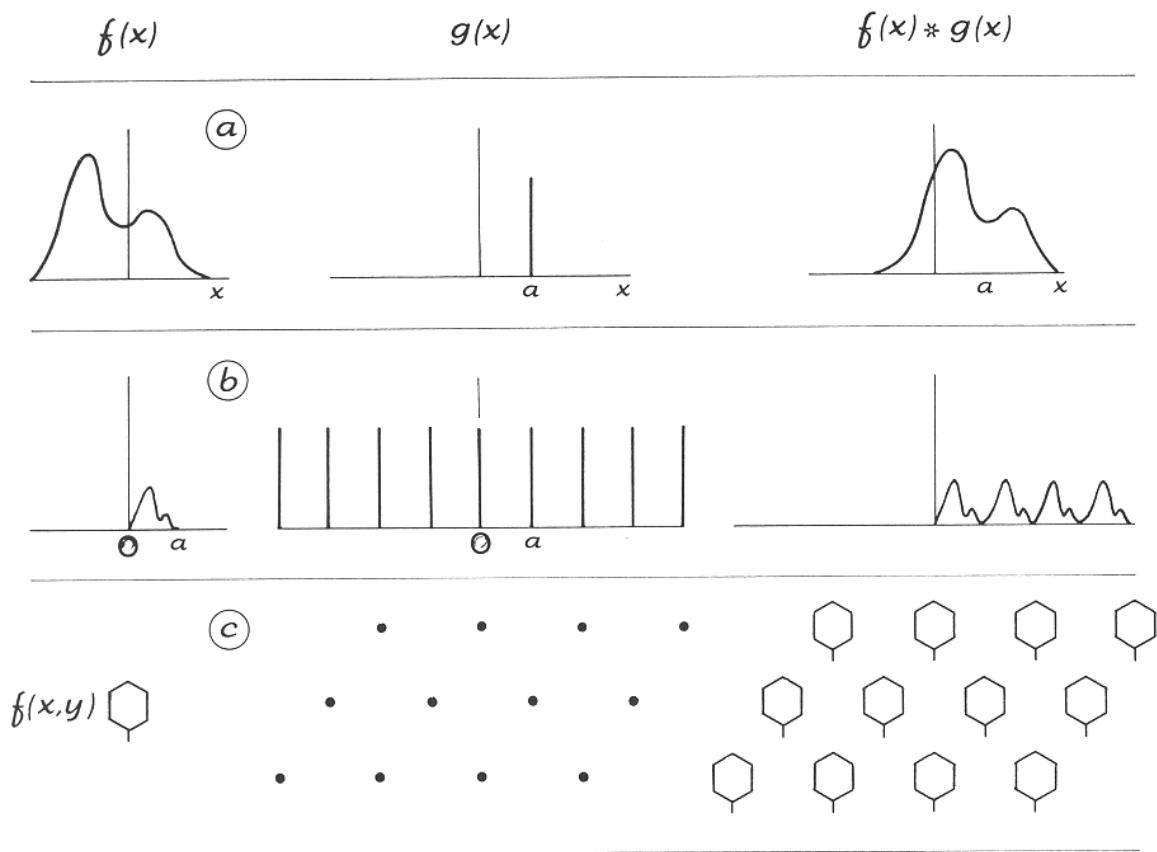
$$1\text{-dim: } G(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathbf{d}(x-na)$$

$$3\text{-dim: } G(\mathbf{r}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{p=-\infty}^{\infty} \mathbf{d}(\mathbf{r}-n\mathbf{a}-m\mathbf{b}-p\mathbf{c})$$

Die Faltung

Die mathematische Beschreibung einer Kristallstruktur erfolgt mit Hilfe der Faltung durch zwei elementare Operationen: Verschiebung und Wiederholung.

Veranschaulichung des Faltungsintegrals anhand eines Beispiels mit $f(x)$ und $g(x)$:



Die Form (Motiv) der Funktion $f(x)$ ist im Faltungsprodukt $f(x) \otimes g(x)$ wieder zu erkennen. Außerdem zeigt $f(x) \otimes g(x)$ die Wiederholung des Motivs entsprechend der „Verteilungsstruktur“ wie sie durch $g(x)$ gegeben ist.

Die Fouriertransformation einer Faltung:

Es seien zwei Funktionen $f(\mathbf{r})$ und $g(\mathbf{r})$ mit den entsprechenden Fouriertransformierten $F(\mathbf{s})$ und $G(\mathbf{s})$ gegeben:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}) &= \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{s}) e^{-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{s} & F(\mathbf{s}) &= \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ g(\mathbf{r}) &= \int_{-\infty}^{\infty} G(\mathbf{s}) e^{-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{s} & G(\mathbf{s}) &= \int_{-\infty}^{\infty} g(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \end{aligned}$$

Eine wichtige Eigenschaft der Faltung besagt, dass die Fouriertransformation des Produktes zweier Funktionen $F(\mathbf{s})G(\mathbf{s})$ genau der Faltung der Fouriertransformierten $g(\mathbf{r})$ mit $f(\mathbf{r})$ entspricht:

$$f(\mathbf{u}) \otimes g(\mathbf{u}) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{s}) G(\mathbf{s}) e^{2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{u}} d\mathbf{u}$$

Faltungstheorem

Für die Umkehrung gilt:

$$F(\mathbf{s}') G(\mathbf{s}') = \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{u}) \otimes g(\mathbf{u}) e^{2\pi i \mathbf{s}' \cdot \mathbf{u}} d\mathbf{u}$$

Einfaches Beispiel für die Anwendung der Faltung in der Diffraktion

Es wird ein eindimensionaler molekularer Kristall betrachtet, der durch die Elektronendichteverteilung $\rho_m(\mathbf{r})$ in der Einheitszelle charakterisiert ist. Die Streuung von einer einzelnen Einheitszelle ist:

$$F_m(\mathbf{s}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_m(\mathbf{r}) e^{i2\pi\mathbf{s}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

Das Gitter wird durch die Deltafunktion beschrieben: $G(\mathbf{r}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(\mathbf{r} - n\mathbf{a})$

Der gesamte Kristall wird nun durch die Faltung generiert:

$$\rho_m(\mathbf{u}) \otimes G(\mathbf{u}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_m(\mathbf{r}) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta[\mathbf{u} - (\mathbf{r} - n\mathbf{a})] d\mathbf{r}$$

Die Streuung des Kristalls ist somit: $F_{Tot}(\mathbf{s}) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_m(\mathbf{u}) \otimes G(\mathbf{u}) e^{2\pi i\mathbf{s}\mathbf{u}} d\mathbf{r}$

Nach dem Faltungstheorem ergibt sich: $F_{Tot}(\mathbf{s}) = \left(\int_{-\infty}^{\infty} \rho_m(\mathbf{r}) e^{2\pi i\mathbf{s}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(\mathbf{r} - n\mathbf{a}) e^{2\pi i\mathbf{s}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right)$

Der erste Term dieses Ausdrucks ist der Strukturfaktor einer Einheitszelle F_m . Der zweite Term beschreibt die Summation über das Gitter F_G .

$$F_{Tot}(\mathbf{s}) = F_m(\mathbf{s}) \cdot F_G(\mathbf{s}) = F_m(\mathbf{s}) \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{2\pi i\mathbf{s}\mathbf{n}\mathbf{a}}$$

→ siehe auch Seite 163

Das reziproke Gitter

Die Fouriertransformation transformiert den **realen Objektraum** mit $\rho(\mathbf{r})$ in den sogenannten **reziproken Raum**, indem die Verteilung der Struktur Faktoren $F(s)$ beschrieben wird.

Existiert im realen Raum ein „unendlich“ ausgedehntes Gitter (d.h. beliebig viele Einheitszellen), so entspricht diesem Gitter im reziproken Raum ein Punktgitter, bei dem an den jeweiligen Punkten Intensität gefunden werden kann, während zwischen den Punkten die Intensität verschwindet (siehe Deltafunktion).

Beschreiben im realen Raum die Basisvektoren $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ (Gitterkonstanten) eine Einheitszelle im Kristall, so können dazu auch die entsprechenden Vektoren $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ im reziproken Raum angegeben werden:

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}; \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}; \quad \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}$$

wobei $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$ das Volumen V der Einheitszelle ist.

Jeder Intensitätspunkt im reziproken Raum kann durch einen Vektor, den **reziproken Gittervektor** \mathbf{G}^* beschrieben werden.

$$\mathbf{G}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

h, k, l ganze Zahlen
(Miller'sche Indizes)

Das reziproke Gitter

Die folgenden Bedingungen für Basisvektoren des realen und des reziproken Gitters sind erfüllt:

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1$$

Daraus folgt auch die Darstellung der Basisvektoren des realen Gitters als Funktion der Basisvektoren des reziproken Gitters:

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*}{V^*}; \quad \mathbf{b} = \frac{\mathbf{c}^* \times \mathbf{a}^*}{V^*}; \quad \mathbf{c} = \frac{\mathbf{a}^* \times \mathbf{b}^*}{V^*}$$

Es kann leicht gezeigt werden, dass jedes Bravaisgitter **mit dem selben Bravaisgitter** im reziproken Raum verbunden ist (also z.B. triklin \leftrightarrow triklin). Eine Ausnahme bilden dabei allerdings die Raum (I) – und Flächenzentrierten (F) Gitter. Sie bilden sich mit $I \leftrightarrow F$ ab.

Beispiel: orthorhombisches, tetragonales, kubisches Gitter

Alle Basisvektoren des realen Gitters stehen senkrecht aufeinander ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$):

$$\mathbf{a}^* \parallel \mathbf{a}; \quad \mathbf{b}^* \parallel \mathbf{b}; \quad \mathbf{c}^* \parallel \mathbf{c} \quad \longrightarrow \quad \mathbf{a}^* = \frac{1}{a}; \quad \mathbf{b}^* = \frac{1}{b}; \quad \mathbf{c}^* = \frac{1}{c} \quad \longrightarrow \quad \mathbf{a}^* = \mathbf{b}^* = \mathbf{c}^* = 90^\circ$$

Das reziproke Gitter

Beispiel: monoklines Gitter

die Basisvektoren \mathbf{a}^* und \mathbf{c}^* sind in der \mathbf{a}, \mathbf{b} -Ebene und $\mathbf{b}^* \parallel \mathbf{b}$

$$\mathbf{a}^* = \frac{1}{\mathbf{a} \cdot \sin \beta}; \quad \mathbf{b}^* = \frac{1}{\mathbf{b}}; \quad \mathbf{c}^* = \frac{1}{\mathbf{c} \cdot \sin \beta} \quad \longrightarrow \quad \mathbf{a}^* = \mathbf{g}^* = 90^\circ; \quad \mathbf{b}^* = 180 - \beta$$

**Allgemein gültige Beziehungen
zwischen realem und reziprokem Gitter**

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V}; \quad b^* = \frac{ac \sin \beta}{V}; \quad c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V}$$

$$\sin \alpha^* = \frac{V}{abc \sin \beta \sin \gamma}; \quad \cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}$$

$$\sin \beta^* = \frac{V}{abc \sin \alpha \sin \gamma}; \quad \cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma}$$

$$\sin \gamma^* = \frac{V}{abc \sin \alpha \sin \beta}; \quad \cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}$$

$$V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$$

$$= abc \sin \alpha \sin \beta \sin \gamma^* = abc \sin \alpha \sin \beta^* \sin \gamma$$

$$= abc \sin \alpha^* \sin \beta \sin \gamma$$

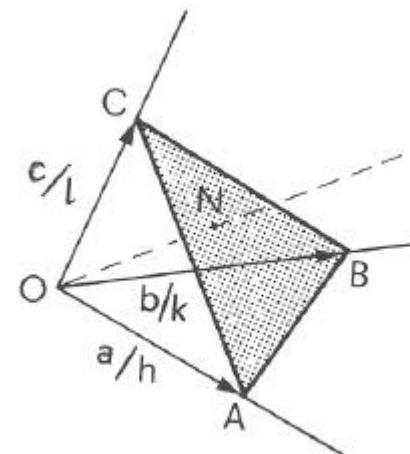
$$V^* = 1/V$$

Netzebenenabstand: $d_{h,k,l}$

Der reziproke Gittervektor

$$\mathbf{G}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

steht senkrecht auf einer Schar von Gitterebenen (h,k,l) . Der Abstand zwischen diesen Gitterebenen ($d_{h,k,l}$: Netzebenenabstand oder „spacing“) ist gegeben durch:



$$\mathbf{G}^* = \frac{1}{d_{h,k,l}}$$

Das reziproke Gitter

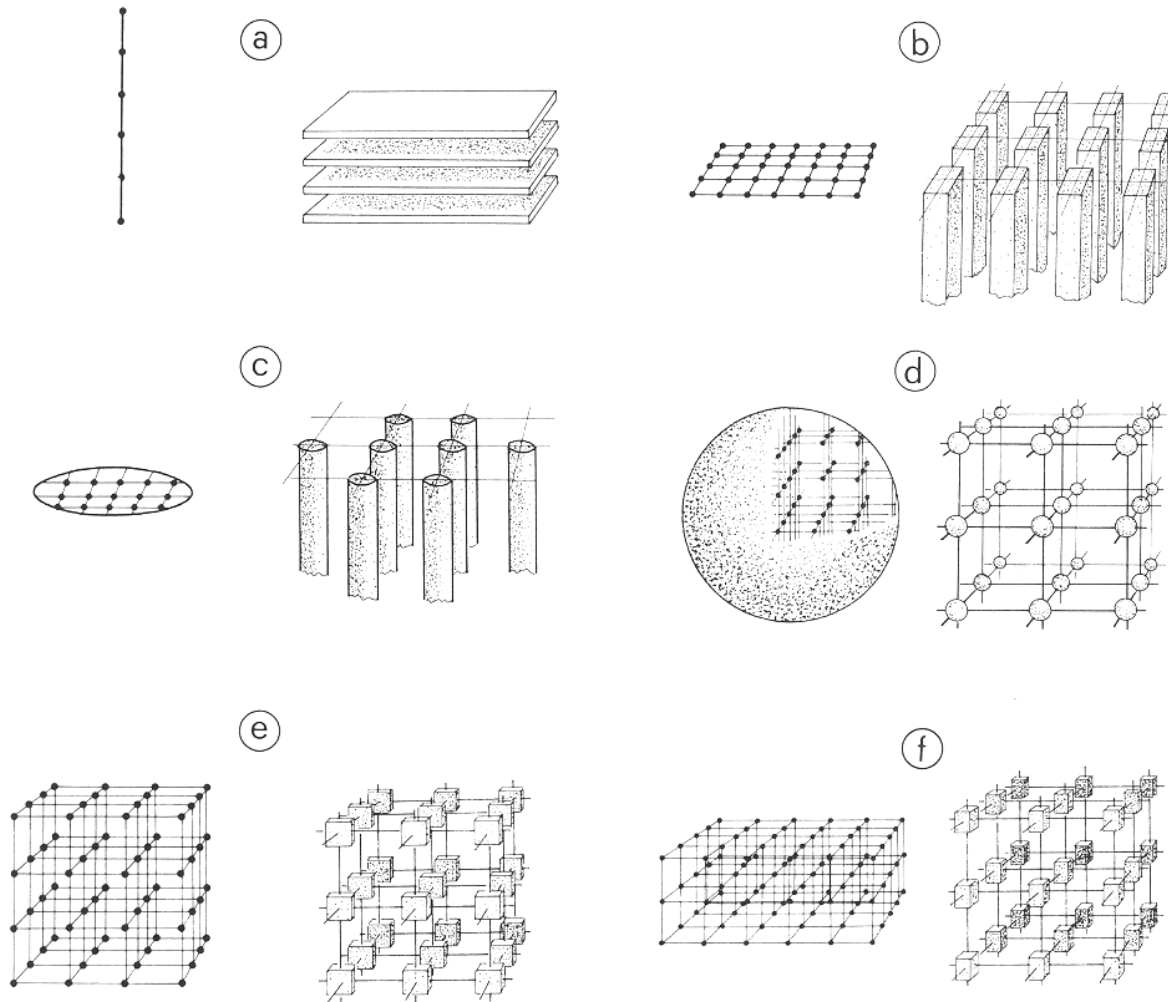
Algebraische Ausdrücke von $d_{h,k,l}$ für die verschiedenen Kristallsysteme

System	$1/d_{hkl}^2$
Cubic	$(h^2 + k^2 + l^2)/a^2$
Tetragonal	$\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Orthorhombic	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal and trigonal (P)	$\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}$
Trigonal (R)	$\frac{1}{a^2} \left(\frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{1 + 2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha} \right)$
Monoclinic	$\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$
Triclinic	$(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{-1} \left(\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \right)$

Diese Beziehung werden z.B. benötigt um bei Beugungsaufnahmen die Zellkonstanten des beugenden Kristalls zu bestimmen. Hierfür wird der Kristall so orientiert, dass der einfallende Strahl längs einer Kristallhauptachse liegt.

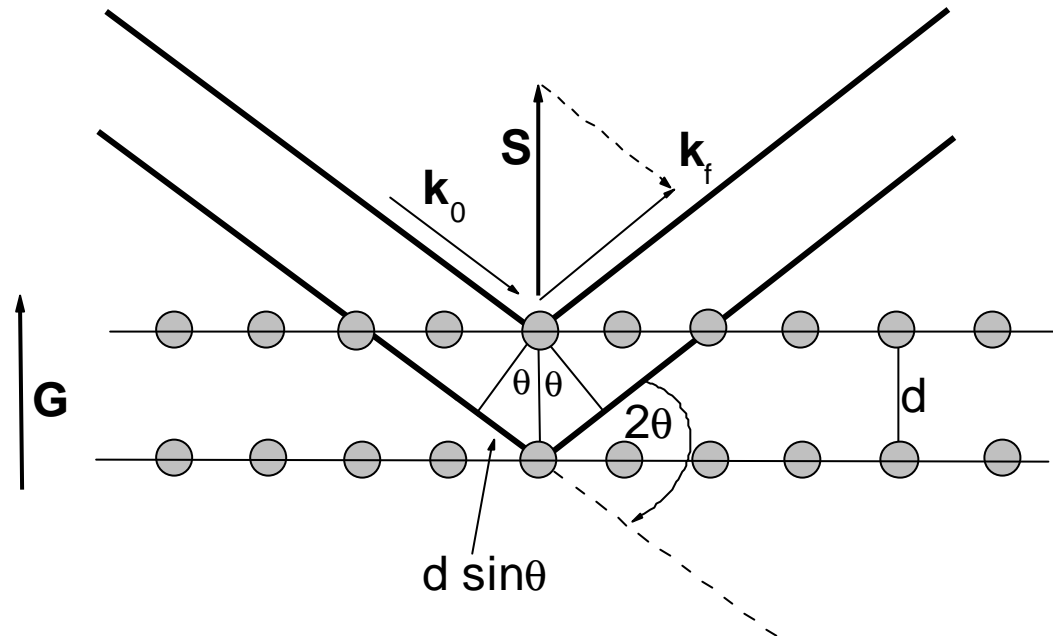
Das reziproke Gitter und Beugung

Direktes und reziprokes Gitter für verschiedene Gittertypen



Die räumliche Ausdehnung des reziproken Gitters hängt auch von der makroskopischen dreidimensionalen Ordnung des Kristalls ab.

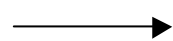
Das Bragg'sche Reflexionsgesetz



G*: reziproke Gittervektor
d: Netzebenenabstand
2θ: Beugungswinkel
S: Streuvektor

$$2d \sin \mathbf{q} = n\lambda$$

$$\frac{n}{d} = \frac{2}{\lambda} \sin \mathbf{q}$$



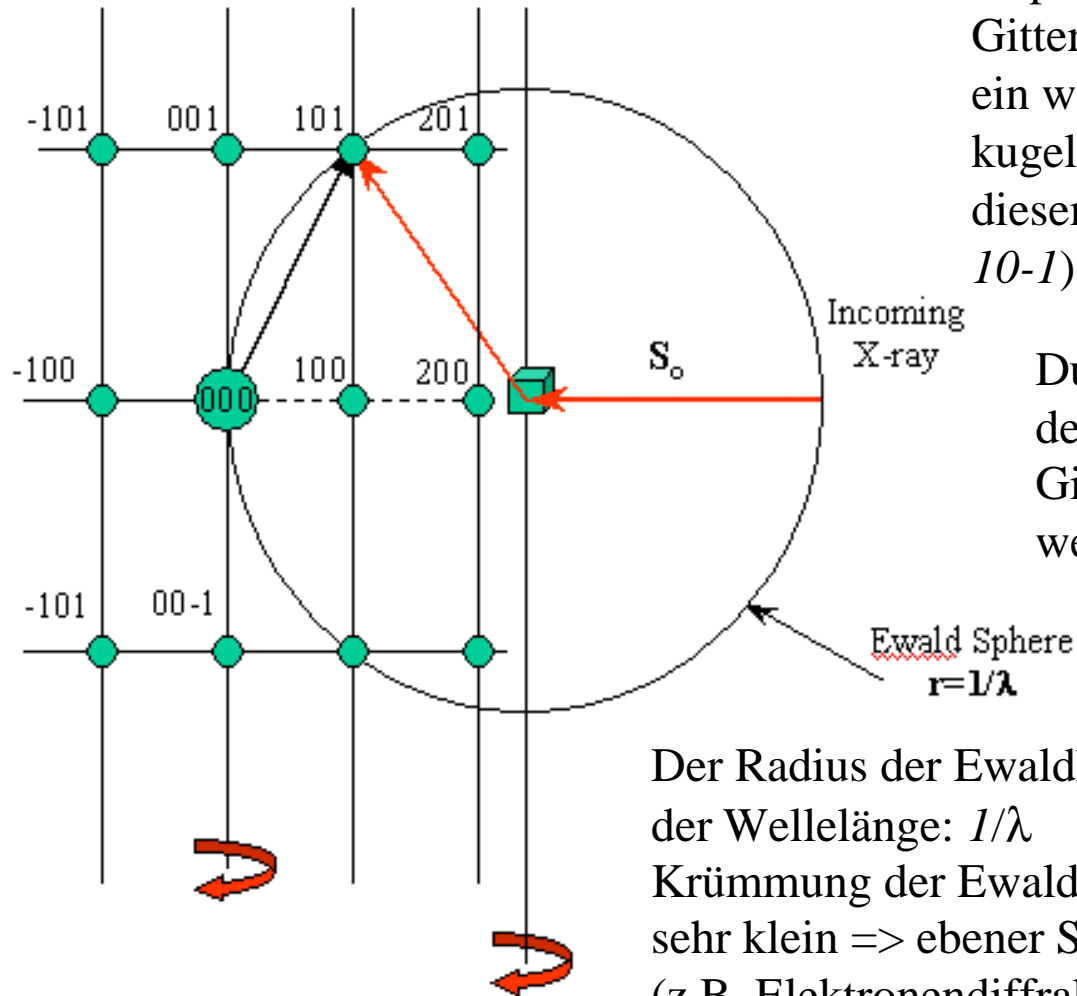
$$\boxed{\mathbf{G}^* = \mathbf{S}}$$

Dieses Gesetz ist in der allgemeinen Beschreibung der Diffraktion durch die Fouriertransformation enthalten.

Bragg-Bedingung für positive Interferenz der einfallenden und gestreuten Strahlung:
 Der Streuvektor und der reziproke Gittervektor müssen in Richtung und Betrag übereinstimmen.

Die Ewald-Konstruktion

Ewaldkugel oder „Sphere of reflection“



Die Ewaldkugel scheidet im Koordinatenursprung des Kristalls den reziproken Gitterpunkt (000). Wird dann gleichzeitig ein weiterer Gitterpunkt von der Ewaldkugel geschnitten, so ist der Reflex zu diesem Gitterpunkt angeregt (hier 101 und 10-1).

Durch Drehung des Kristalls und damit des Gitters können sukzessiv weitere Gitterpunkte in Anregung gebracht werden (=> Drehkristallverfahren).

Der Radius der Ewaldkugel ist gegeben durch das reziproke der Wellenlänge: $1/\lambda$

Krümmung der Ewaldkugel ist bei kleinen Wellenlängen sehr klein => ebener Schnitt durch den reziproken Raum (z.B. Elektronendiffraktion)

Beugungsintensitäten

Die Annahme der **kinematischen Streutheorie** ist die eines relativ schwach wechselwirkenden Strahls mit dem Kristall:

- Die Primärintensität des einfallenden Strahls wird nicht bzw. kaum abgeschwächt.
- Es findet keine Interferenz der gebeugten Strahlen mit dem Primärstrahl statt.

Der Ansatz der **dynamischen Streutheorie** vernachlässigt diese Phänomene nicht. Bei diesem Ansatz wird der Streuprozess mit einem Hilfe eines Wellenfeldes beschrieben.

Ein weiterer Aspekt der Einfluss auf die Beugungsintensitäten hat, hängt mit der Idealvorstellung eines **perfekten Einkristalls** zusammen, dessen perfekte Gitterperiodizität sich im Prinzip über die gesamte makroskopische Kristallstruktur erstreckt. Solche Kristalle sind Wirklichkeit nur näherungsweise vorhanden. Gitterfehler jeglicher Art tragen zur Abweichung von dieser Idealstruktur bei.

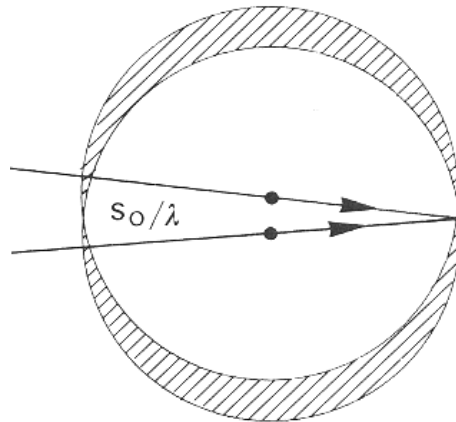
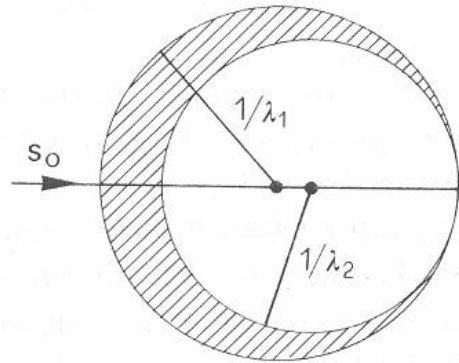
Eine einfacher Ansatz mit dem ein **realer Kristall** gut beschrieben werden kann stellt das von Darwin eingeführte Model des **Mosaik-Kristalls** dar:

Der makroskopische Kristall ist aus einer Vielzahl von kleinen Kristalliten (Mosaik-Blöcke) aufgebaut, die in sich perfekte Einkristalle darstellen. Diese Kristallite sind um relative kleine Winkel gegeneinander fehlorientiert (gedreht) und „verschmieren“ damit die Anregungsbedingungen beim Beugungsexperiment.

Beugungsintensitäten

Darüber hinaus haben natürlich auch die Strahleigenschaften selbst einen Einfluss auf die Beugungsintensitäten:

- Wellenlängenunschärfe
- Strahldivergenz



Ausgehend von von Faktoren, die die Intensität bei der Thomsonstreuung beschreiben, setzt sich die Beugungsintensität bei einem Beugungsexperiment an einem realen Kristall wie folgt zusammen:

$$I_{h,k,l} = I_0 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \frac{I^3 \Omega}{V^2} T \cdot P \cdot L \cdot E \cdot |F_{h,k,l}|^2$$

Ω : Volumen des Kristalls

V : Volumen der Einheitszelle

T : Transmissionsfaktor des Kristalls

P : Polarisationsfaktor

L : Lorenzfaktor (abhängig von der Geometrie des Beugungsexperimentes)

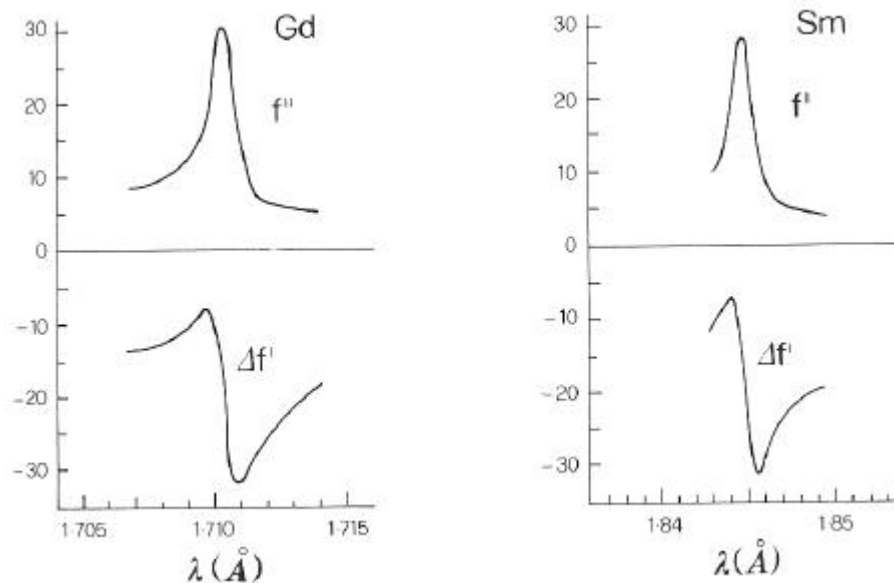
E : Extinktionsfaktor (primäre und sekundäre Extinktion, hängt von der Mosaizität des Kristalls ab)

Anormale Dispersion

Bei der Betrachtung des Streuprozesses, bei dem die elektromagnetische Strahlung eine gedämpften Oszillator anregt, wird gezeigt, dass der atomare Streufaktor f sich aus einem Absorptions- und einem Dispersionsterm zusammensetzt:

$$f = f_a + \Delta f' + if'' = f' + if''$$

$\Delta f'$ und f'' werden reale und imaginäre Dispersionskorrektur genannt. In der Nähe einer Absorptionskante ($\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$) kann die Intensität der gebeugten Strahlung stark vom Verhalten der gewöhnlichen Thomsonstreuung abweichen.



Die starke Variation ($\Delta f \sim 30$ Elektronen/Atom) der Streukraft bei nur geringfügig veränderter Wellenlänge kann genutzt werden das Phasenproblem zu lösen.

Anormale Streuung für Gadolinium und Samarium (L_3 -Kanten)

Anormale Dispersion

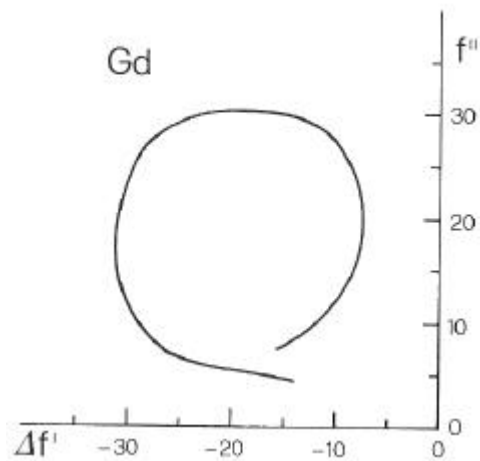
Dieser Effekt ist besonders gut beobachtbar bei Elementen der seltenen Erden und unter Verwendung von Synchrotronstrahlung (breit durchstimmbares Wellenlängenband).

Für nicht-zentrosymmetrische Strukturen, die P anormale und Q normale Streuer enthalten, gilt für die Strukturfaktoren der **Fridelpaare** mit $F^+ = F_{h,k,l}$ und $F^- = F_{-h,-k,-l}$

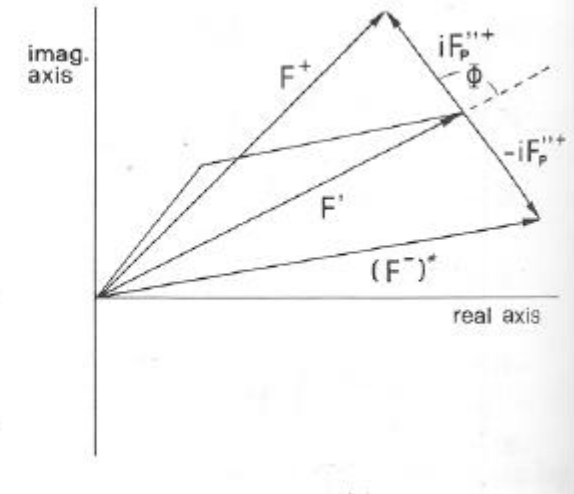
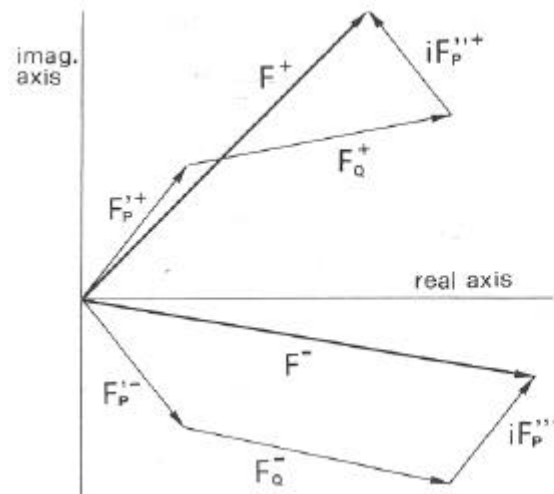
$$F^+ = F_Q^+ + F_P'^+ + iF_P''^+ = F'^+ + iF_P''^+$$

$$F^- = F_Q^- + F_P'^- + iF_P''^- = F'^- + iF_P''^-$$

$$(F^-)^* = F_Q^+ + F_P'^+ - iF_P''^+ = F'^+ - iF_P''^+$$



Komplexe Darstellung von f für Gadolinium und Samarium(L_3 -Kanten)



Strukturfaktoren der Fridelpaare in Anwesenheit von anormaler Streuung

Anormale Dispersion

Die Abbildung mit F^+ und F^- zeigt, dass die Beträge dieser beiden Strukturfaktoren (des Fridelpaares) und damit die zugehörigen Intensitäten nicht gleich sind:

$$\Delta I = |F^+|^2 - |F^-|^2$$

$$|F^+|^2 = |F'|^2 + |F_P''|^2 + 2|F'| |F_P''| \cos \mathbf{j}$$

$$|F^-|^2 = |F'|^2 + |F_P''|^2 - 2|F'| |F_P''| \cos \mathbf{j}$$

$$\rightarrow \Delta I = 4|F'| |F_P''| \cos \mathbf{j}$$

Die Größe von ΔI hängt von der Kollinearität der Vektoren F_P^+ und F_Q^+ ab.

Dieser Intensitätsunterschied wird durch die anormale Dispersion hervorgerufen und nennt sich **Bijvoet-Differenz**.

=> Das **Fridel Gesetz ist also in Anwesenheit der anormalen Streuung nicht prinzipiell erfüllt**.

Wenn zwei Beugungsexperimente durchgeführt werden, bei denen einmal eine Wellenlänge in der Nähe der Absorptionskante gewählt wird (hier gibt es signifikante anormale Streuung) und einmal eine Wellenlänge bei der es keine anormale Streuung gibt, so kann die Phase der Strukturfaktoren der anormalen Streuer bestimmt werden.

Systematische Auslöschung von Intensitäten im reziproken Raum

Im Beugungsexperiment an Kristallen sorgt die Symmetrie nicht nur dafür, dass durch Überlagerung positiver Interferenzen messbare Reflexintensitäten entstehen. Es können ebenso **Auslöschungen von Reflexen auftreten**, die nach der Bragg-Bedingung beobachtbar wären.

Durch das systematische Fehlen von Reflexen im Beugungsbild kann auf den Bravaisgittertyp geschlossen werden. Es müssen z.B. im Falle primitiver, Raum-, bzw. Flächenzentrierter Kristalle die folgende Regeln erfüllt sein:

P (primitiv): keine Einschränkung; jede Kombination von h, k und l ist erlaubt.

I (Raumzentriert): die Summe $h+k+l$ muss stets eine gerade Zahl ergeben.

F (Flächenzentriert): die Summen $h+k$, $h+l$, $k+l$ müssen gleichzeitig eine gerade Zahl ergeben.

h	k	l	N= $h^2+k^2+l^2$	P	I	F
1	0	0	1	+	-	-
1	1	0	2	+	+	-
1	1	1	3	+	-	+
2	0	0	4	+	+	+
2	1	0	5	+	-	-
2	1	1	6	+	+	-
			7	-	-	-
2	2	0	8	+	+	+

Vorhandene Reflexe:

P-Gitter: $N = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, \dots$ sind vorhanden

$N = 7, 15, \dots$ fehlen

I-Gitter: $N = 2, 4, 6, 8, 10, 12, \dots$ sind vorhanden

F-Gitter: $N = 3, 4, 8, 11, 12, \dots$ sind vorhanden

Systematische Auslöschung von Intensitäten im reziproken Raum

Symmetry elements		Set of reflections	Conditions
Lattice	P	<i>hkl</i>	none
	I		$h + k + l = 2n$
	C		$h + k = 2n$
	A		$k + l = 2n$
	B		$h + l = 2n$
	F		$\begin{cases} h + k = 2n \\ k + l = 2n \\ h + l = 2n \end{cases}$
R_{obv} R_{rev}		$-h + k + l = 3n$ $h - k + l = 3n$	
Glide-plane (001)	<i>a</i>	<i>hk0</i>	$h = 2n$
	<i>b</i>		$k = 2n$
	<i>n</i>		$h + k = 2n$
	<i>d</i>		$h + k = 4n$
Glide-plane (100)	<i>b</i>	<i>0kl</i>	$k = 2n$
	<i>c</i>		$l = 2n$
	<i>n</i>		$k + l = 2n$
	<i>d</i>		$k + l = 4n$
Glide-plane (010)	<i>a</i>	<i>h0l</i>	$h = 2n$
	<i>c</i>		$l = 2n$
	<i>n</i>		$h + l = 2n$
	<i>d</i>		$h + l = 4n$
Glide-plane (110)	<i>c</i>	<i>hhl</i>	$l = 2n$
	<i>b</i>		$h = 2n$
	<i>n</i>		$h + l = 2n$
	<i>d</i>		$2h + l = 4n$
Screw-axis <i>c</i>	$2_1, 4_2, 6_3$	<i>00l</i>	$l = 2n$
	$3_1, 3_2, 6_2, 6_4$		$l = 3n$
	$4_1, 4_3$		$l = 4n$
	$6_1, 6_5$		$l = 6n$
Screw-axis <i>a</i>	$2_1, 4_2$	<i>h00</i>	$h = 2n$
	$4_1, 4_3$		$h = 4n$
Screw-axis <i>b</i>	$2_1, 4_2$	<i>0k0</i>	$k = 2n$
	$4_1, 4_3$		$k = 4n$
Screw-axis [110]	2_1	<i>hh0</i>	$h = 2n$

Neben Eigenschaften der Gittertypen spielen auch **Translationssymmetrien** (Schraubachsen und Gleitspiegelebenen) eine wichtige Rolle für systematische Auslöschungen im Beugungsbild.