

3. Beugung an periodischen Strukturen

Beugung analog zu Beugung am Gitter
(1-dim. Struktur).

Wellenlänge angepasst an Atomabstände ($\sim 10^{-10}$ m)

→ Beugung mit Elektronen, Röntgenstrahlen,
Neutronen, Atomstrahlen

hier zunächst gemeinsame Beschreibung, spez.
Unterschiede s. Kap. 3.6

	Vorteile	Nachteile
Beugungs- methoden	- einfache Proben- + Vorbereitung - hohe Präzision - 3D - Information	- Modellannahmen zur Interpretation - Translations-sym- metrie notwendig
direkte Ab- bildung (Elektronen- mikroskop)	- Abbildung von Einzeldefekten - keine Modellannahmen	- aufwändige Proben- vorbereitung - 2D - Information

$\vec{k}$ ungefähr gleich für alle Orte P_i , mit (3.1) folgt:

$$A_B = \frac{A_0}{R'} e^{i(\vec{k}_0 \vec{R} + k R')} e^{-i\omega_0 t} \varphi(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_0 \vec{r} - \vec{k} \vec{r})} \quad (3.4)$$

Integration über den gesamten Bereich liefert:

$$A_B(t) \propto e^{-i\omega_0 t} \int \varphi(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_0 \vec{r} - \vec{k} \vec{r})} d^3 r \quad (3.5)$$

Beobachtet wird statt Amplitude die Intensität I .
 I hängt ab von $\vec{K} := \vec{k} - \vec{k}_0$: (Streuvektor K)

$$I(\vec{K}) \propto |A_B|^2 \propto \left| \int \varphi(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \vec{r}} d^3 r \right|^2 \quad (3.6)$$

Fourier-Transformierte von
 $\varphi(\vec{r})$ bzgl. $\vec{K}$.

$\sim \frac{1}{|k|} \sim$ auflösbare Streckengröße

- Verlust d. Phaseninformation ($1/r^2$) verhindert
 einfache Rücktransformation.

unterschiedl. $\varphi(\vec{r})$ führen zum gleichen $I(\vec{K})$.

$I(\vec{K})$ erlaubt keine eindeutige Bestimmung von $\varphi(\vec{r})$.

Wellenlänge $\lambda (= \frac{2\pi}{k})$ muß von d.

Größenordnung der Atomabstände sein,

Hilfe für Strukturanalysen: Patterson-Funktion

$\hat{=}$ Fourier-Transformation der gemessenen
 $I(\vec{K})$ -Verteilung.

$$I(\vec{k}) \propto |F(\vec{g}(\vec{r}))|^2 = F(\vec{g}(\vec{r})) \cdot F^*(\vec{g}(\vec{r})) \quad \underline{4}$$

$$(s. 3.6): \propto \int \varrho(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d^3r \cdot \int \varrho(\vec{r}') e^{+i\vec{k}\vec{r}'} d^3r' =$$

$$= \int \varrho(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} \varrho(\vec{r}') e^{+i\vec{k}\vec{r}'} d^3r d^3r' =$$

$$\vec{r}' \mapsto \vec{r}' + \vec{r}: = \int \varrho(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} \varrho(\vec{r} + \vec{r}') e^{+i\vec{k}\vec{r}} \cdot e^{+i\vec{k}\vec{r}'} d^3r d^3r' =$$

$$= \int \underbrace{\varrho(\vec{r}) \cdot \varrho(\vec{r} + \vec{r}')}_{=: P(\vec{r}')} d^3r e^{+i\vec{k}\vec{r}'} d^3r'$$

$$= \int P(\vec{r}') e^{+i\vec{k}\vec{r}'} d^3r' = F^{-1}(P) \quad (3.7)$$

Pattersonfunktion $P(\vec{r}') = \int \varrho(\vec{r}) \varrho(\vec{r} + \vec{r}') d^3r$

ist die Autokorrelationsfunktion der Streulichte.

$P(\vec{r}')$ besitzt Maxima für $\varrho(\vec{r}) = \varrho(\vec{r} + \vec{r}')$;

das heißt wenn $\vec{r}'$ ein Vektor zwischen 2 Atomen ist.

$P(\vec{r}')$ hilfreich besonders für ungeordnete Systeme

Annahme: gleiche Atome, bzw. Streulichte ϱ_A .

Streulichte am Atom i $\varrho_A(\vec{r} - \vec{r}_i)$

Summe über alle Atome

$$\varrho(\vec{r}) = \sum_i \varrho_A(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (3.8)$$

Dann erhält man die Pattersonfunktion:

5

$$\begin{aligned}
 P(\vec{r}') &= \sum_{i,j} \int \rho_A(\vec{r}-\vec{r}_i) \rho_A(\vec{r}-\vec{r}_j+\vec{r}') d^3r \\
 &= \underbrace{\sum_i \int \rho_A(\vec{r}-\vec{r}_i) \rho_A(\vec{r}-\vec{r}_i+\vec{r}') d^3r}_{(I)} + \underbrace{\sum_i \int \rho_A(\vec{r}-\vec{r}_i) \sum_{j \neq i} \rho_A(\vec{r}-\vec{r}_j+\vec{r}') d^3r}_{(II)} \quad (2.9)
 \end{aligned}$$

Für Punktstreuer gilt:

$$(I) \quad \sum_i \int \rho_A(\vec{r}-\vec{r}_i) \rho_A(\vec{r}-\vec{r}_i+\vec{r}') d^3r = N \cdot \int \delta_{\vec{0}, \vec{r}'} d^3r$$

Atomformfaktor $\uparrow$

(II) Weitere Näherung: ungeordnetes System,
Mittelwert $\bar{\rho}$ d.h. $\bar{\rho}(\vec{r})$ hängt nur vom Abstand $\vec{r}$ ab.

$$\bar{\rho}(\vec{r}) = \left\langle \sum_{j \neq i} \rho_A(\vec{r}-\vec{r}_j) \right\rangle$$

$$\Rightarrow P(r') = N \int \delta_{\vec{0}, \vec{r}'} d^3r + N \int \bar{\rho}(\vec{r}) \bar{\rho}(\vec{r}+\vec{r}') d^3r \quad (3.10)$$

Definition der Paar-Korrelationsfunktion $g(r')$:

$$\frac{N}{V} \int g(r') d^3r = \int \bar{\rho}(\vec{r}) \bar{\rho}(\vec{r}+\vec{r}') d^3r \quad (3.11)$$

Einsetzen von (3.11) in (3.7):

$$\begin{aligned}
 I(\vec{K}) &\propto \int P(\vec{r}') e^{+i\vec{K}\vec{r}'} d^3r' \\
 &= N_f^2 + N_f^2 \cdot \frac{N}{V} \int g(r) e^{+i\vec{K}\vec{r}'} d^3r' \\
 &= N_f^2 \left[1 + \frac{N}{V} \int g(r) e^{+i\vec{K}\vec{r}} d^3r \right] \quad (3.12) \\
 &\quad \underbrace{\hspace{10em}}_{=: S(\vec{K})}
 \end{aligned}$$

Strukturfaktor

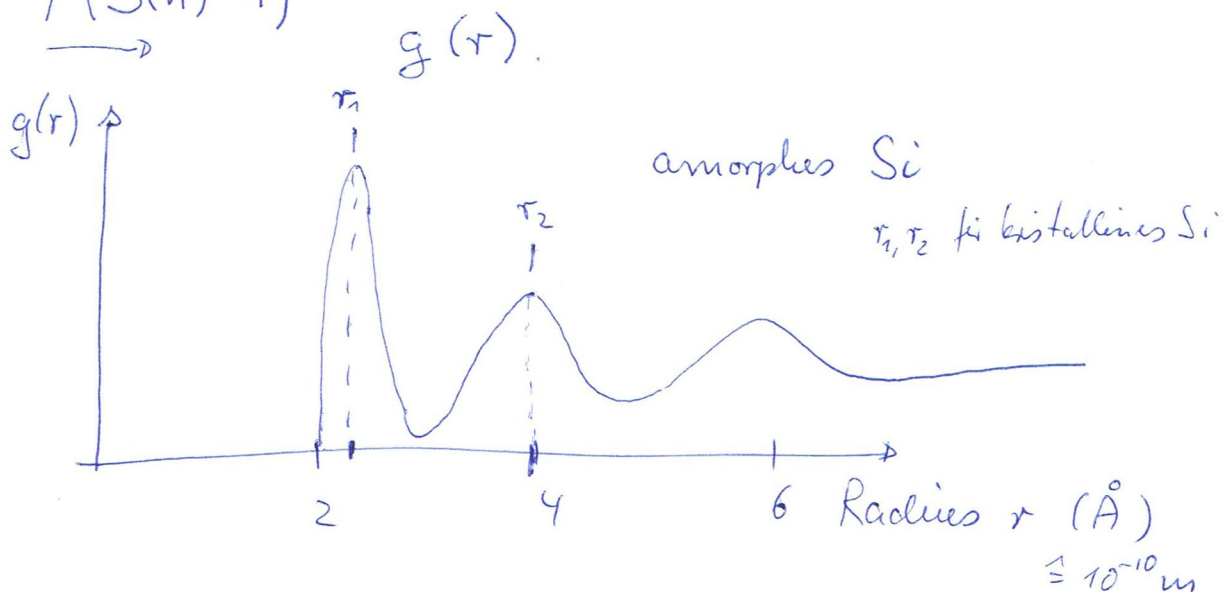
$$S(\vec{K}) = 1 + \frac{N}{V} \int g(r) e^{i\vec{K}\vec{r}} d^3r \quad (3.13)$$

$$I(\vec{K}) \propto S(\vec{K}) \quad (3.14)$$

Vorgehensweise der Auswertung von $I(\vec{K})$:

$$\text{Experiment} \rightarrow I(\vec{K}) \xrightarrow{(3.14)} S(\vec{K}) \rightarrow$$

$$\xrightarrow{F(S(\vec{K})-1)}$$



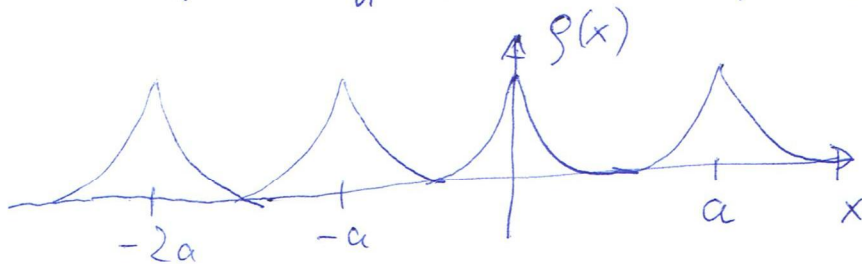
3.2. Periodische Strukturen und reziprokes Gitter

7

- Entwicklung von $\varphi(r)$ in einer Fourier-Reihe:

1-dimensionales Beispiel

$$\varphi(x) = \sum_n \varphi_n e^{i(\frac{2\pi}{a} \cdot n) x}; \quad \varphi(x) = \varphi(x + na)$$



3-dimensionaler Fall:

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \varphi_{\vec{G}} e^{i \vec{G} \cdot \vec{r}}; \quad \text{Summation (3.15) über bestimmte Gittervektoren } \vec{G}$$

Im 1-dim. Fall war $\vec{G} = \frac{2\pi}{a} \cdot n$. Jetzt muß gelten:

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r} + \vec{r}_n) \quad \text{mit} \quad \vec{r}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

$$\text{Daraus folgt: } \underline{\vec{G} \cdot \vec{r}_n = 2\pi m, \quad m \in \mathbb{Z}} \quad (3.15)$$

$$\text{Sei } \vec{G} = h \vec{g}_1 + k \vec{g}_2 + l \vec{g}_3; \quad h, k, l \text{ aus } \mathbb{Z}$$

$$\text{und } n_2 = n_3 = 0; \quad \vec{r}_n = n_1 \vec{a}_1 \Rightarrow$$

$$(3.15) \quad (h \vec{g}_1 + k \vec{g}_2 + l \vec{g}_3) \cdot n_1 \vec{a}_1 = 2\pi m$$

Für beliebige n_1 nur zu erfüllen, wenn

$$\vec{g}_1 \vec{a}_1 = 2\pi \quad \text{und} \quad \vec{g}_2 \vec{a}_1 = 0; \quad \vec{g}_3 \vec{a}_3 = 0$$

Das gilt entsprechend für die weiteren Skalarprodukte:

$$\boxed{\vec{g}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}} \quad (3.17)$$

Durch (3.17) werden 3 Basisvektoren eindeutig

definiert: $\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3$. Alle Punkte

$\vec{r} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$ definieren eindeutig ein

Gitter:

Reziprokes Gitter

Der Name 'reziprok' rührt von der Einheit her:

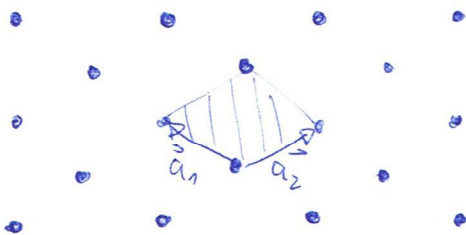
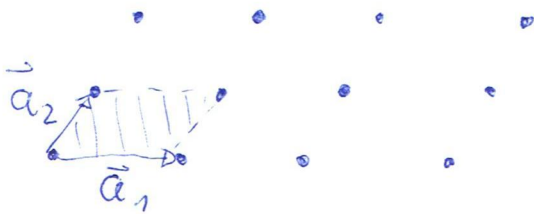
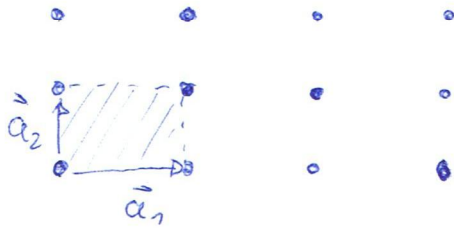
$$[|\vec{G}|] = m^{-1} !$$

Eine zu (3.17) äquivalente Gleichung:

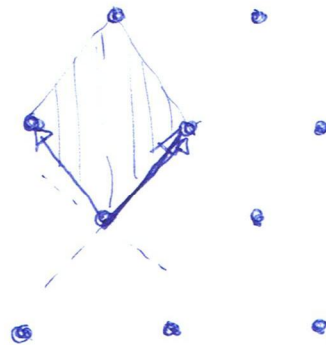
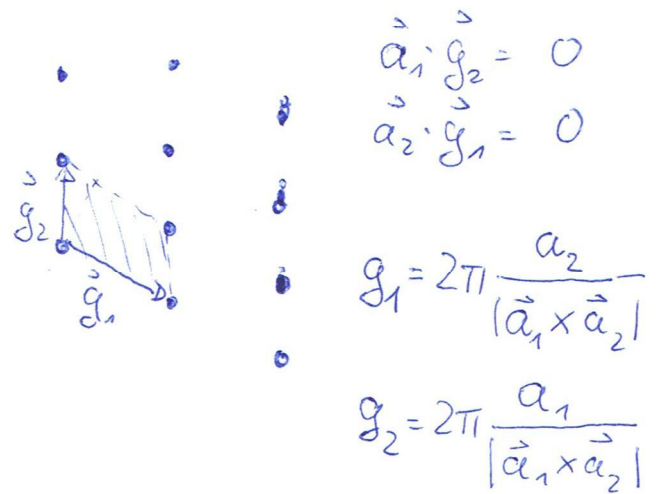
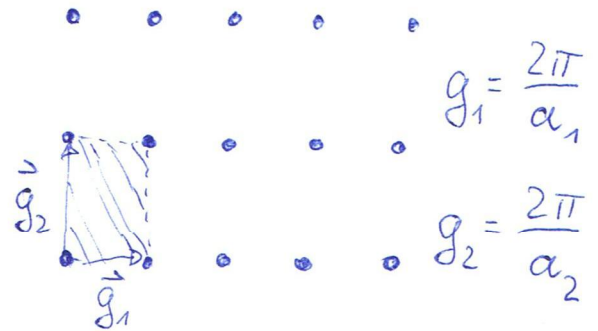
$$\boxed{\begin{aligned} \vec{g}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{g}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} \\ \vec{g}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \end{aligned}} \quad (3.17a)$$

Beispiele: (in 2 Dimensionen)

Ortsraum



Reziprokes Gitter



3.3 Streuung an periodischen Strukturen (10)

Aus Kapitel 3.1:

$$I(\vec{k}) \propto \left| \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3r \right|^2 =$$

Einsetzen d.
Fourierentwicklung (3.15)

$$= \left| \int \underbrace{\sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}}_{\rho(\vec{r})} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3r \right|^2 =$$

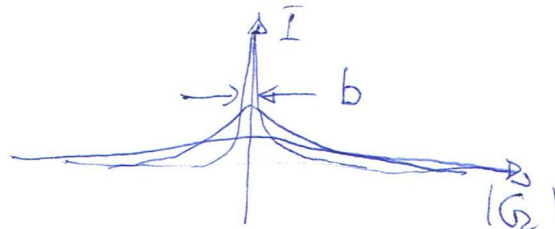
$$= \left| \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} \underbrace{\int e^{i(\vec{G} - \vec{k}) \cdot \vec{r}} d^3r}_{\bar{I}} \right|^2$$

Nebenrechnung für $\bar{I}$:

$$\int e^{i(\vec{G} - \vec{k}) \cdot \vec{r}} d^3r = \begin{cases} 0 & \text{für alle Fälle } \vec{G} \neq \vec{k} \\ V & \text{für } \vec{G} = \vec{k} \end{cases} \quad (3.18)$$

V heißt Streuvolumen.

(3.18) gilt nur für unendlich ausgedehnten Kristall exakt. Bei endlicher Probenausdehnung (Kristallite)



Je kleiner der Kristall,
desto breiter die Verteilung

$$I(\vec{k} = \vec{G}) \propto \frac{|A_0|^2}{R'^2} |\rho_{\vec{G}}|^2 V^2 \quad (3.19)$$

$$b \propto \frac{1}{V}; \quad I_{\max} \cdot b \approx V$$

Erinnerung $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$

11

$$I(\vec{G}) = I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (3.20)$$

$\vec{G}$ ist eindeutig durch die Angabe von h, k, l gegeben. Daher können Intensitäten auch durch I_{hkl} angegeben werden.

Wenn keine Absorption der Strahlung vorhanden ist, gilt

$$F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}^* ; \quad \bar{h} = -h$$

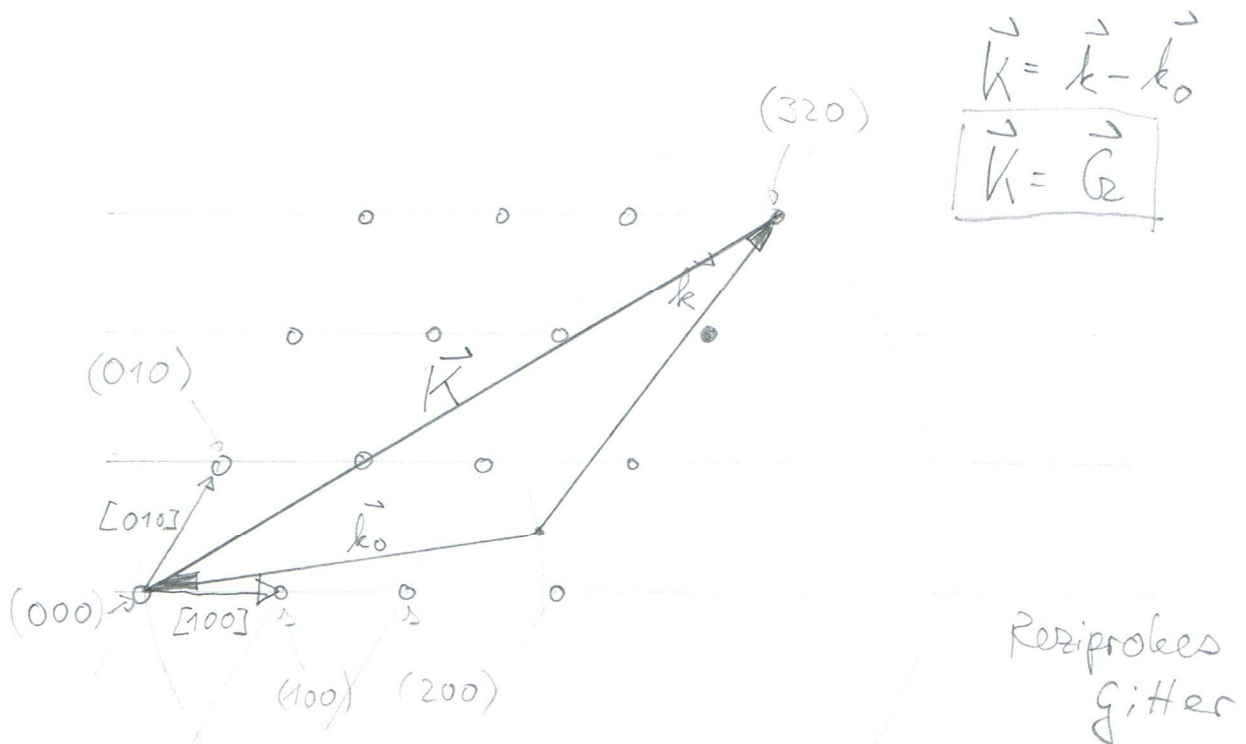
d.h. $f(\vec{r})$ ist reell.

Dann gilt aber auch:

$$I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \quad \text{Friedel-Regel.}$$

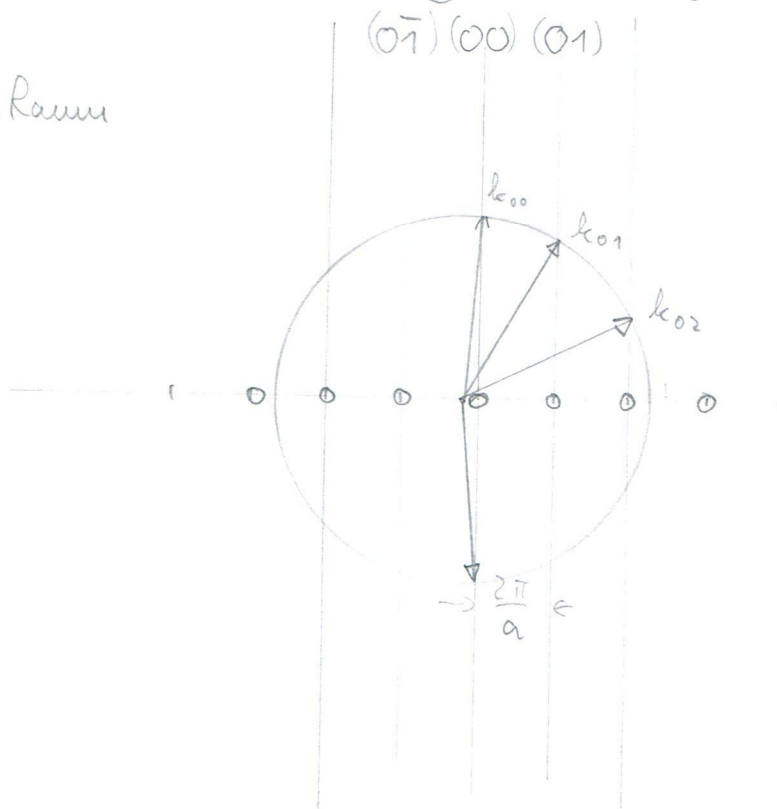
Röntgenreflexbild weist stets Inversionszentrum auf, auch wenn die zugrundeliegende Struktur kein Inversionszentrum besitzt.

Ewald-Kugel



Elektronenbeugung an Oberflächen

rez. Raum



Gitterstangen
 weil 3. Dimension
 $\rightarrow \infty$ im Ortsr.
 $\Rightarrow \frac{1}{\infty} = 0$ im rez. Raum