

CURSUL Nr.3

STUDIUL STRUCTURII METALICE PRIN DIFRACTIE DE ELECTRONI

Electronii sunt particule materiale *de Broglie*, pentru care relatia dintre momentul \mathbf{p} , lungimea de unda λ si energia E este

$$p = \hbar k_B = \frac{h}{\lambda}; \quad \lambda = \frac{h}{p}; \quad p = [2mE]^{1/2} \quad (1)$$

Fasciculele de electroni utilizate pentru studiul structurilor cristaline, se obtin in tuburile catodice ale microscopelor electronice. Energia acestora este de ordinul 10-100 eV. O valoare uzuala este $E=54$ eV. Utilizand relatiile (1), se obtine lungimea de unda asociata $\lambda = 1.66 \text{ \AA}$. Aceasta este o valoare comparabila cu cea a distantei dintre atomi intr-o structura cristalina. Adancimea de patrundere a electronilor cu aceste energii in cristal este mica, astfel incat imprastierea electronilor are loc numai pe atomii de la suprafata de incidenta a cristalului. Experimentele de difractie de electroni in acest caz intra in categoria tehnicilor *LEED (low energy electron diffraction)*.

Imprastierea electronilor pe structura cristalina consta in interactiunea lor cu potentialul atomilor sau ionilor structurii, astfel incat intensitatea fasciculului difractat este determinata in principal de energia potentiala a electronului in acest potential. In urma acestei interactiuni, electronul isi schimba starea, de la cea initiala caracterizata prin vectorul de unda \vec{k} , la una finala caracterizata prin \vec{k}' . Probabilitatea de tranzitie $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$ este data de regula de aur a mecanicii cuantice

$$P_{\vec{k}', \vec{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \vec{k}' | V(\vec{r}) | \vec{k} \rangle \right|^2 \quad (2)$$

unde $V(\vec{r})$ este potentialul atomului sau ionului structurii, iar stările initiala si finala ale electronului sunt descrise de functiile de unda incidenta si reflectata

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}} &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\vec{k}\vec{r}) && \text{unda incidenta} \\ \Psi_{\vec{k}'} &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\vec{k}'\vec{r}) && \text{unda reflectata} \end{aligned} \quad (3)$$

unde Ω este volumul cristalului. Schematic, procesul de imprastiere a electronului, este prezentat in Fig.1.

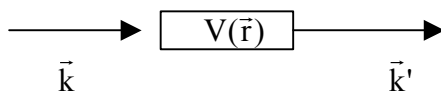


Fig.1

In experimentele de imprastiere de electroni se detecteaza numarul de particule imprastiate intr-o directie $\gamma(\theta, \varphi)$, in unitatea de timp si in unghiul solid elementar $d\gamma$,

$$n(\gamma) = jN\sigma(\gamma)d\gamma \quad (4)$$

unde j reprezinta fluxul incident de particule (in particule/m²);

N este numarul de atomi imprastietori;

$\sigma(\gamma)$ reprezinta sectiunea diferentiala de imprastiere a particulei de catre centrul imprastietor, in directia $\gamma(\theta, \varphi)$ (in m²).

Marimea masurabila experimental este **sectiunea diferentiala de imprastiere** $\sigma(\gamma) = \sigma(\theta, \varphi)$, in unghiul solid $d\gamma = \sin\theta d\theta d\varphi$ si in intervalul de energie dE . Pe de alta parte, sectiunea diferentiala de imprastiere $\sigma(\theta, \varphi)$ reprezinta **rata tranzitiilor** $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$, $R_{\vec{k}', \vec{k}}$ (numarul de tranzitii in unitatea de timp, pe electron incident), in intervalul $d\vec{k} = k^2 dk \sin\theta d\theta d\varphi$; pentru cazul imprastierii elastice,

$$R_{\vec{k}', \vec{k}} = P_{\vec{k}', \vec{k}} \delta(E_{\vec{k}'} - E_{\vec{k}}). \quad (5)$$

Fluxul incident de electroni (numarul de electroni din unitatea de timp, pe unitatea de suprafata) este

$$\Phi_0 = v_{\vec{k}} p \quad (6)$$

unde p este numarul de electroni din unitatea de timp, prin unitatea de suprafata, egal cu numarul de electroni din unitatea de volum

($\Phi_0 = \frac{N}{dSdt} = \frac{Nv}{dS\ell} = pv$). In acelasi timp, p este numarul de stari din

unitatea de volum in spatiul \vec{k} , astfel incat

$$p = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \quad (7)$$

si deci

$$\Phi_0 = v_{\vec{k}} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \quad (8)$$

Pentru electronii liberi , $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, astfel incat $v_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} = \frac{\hbar k}{m}$. Cu aceste definitii putem scrie relatia standard

$$\sigma(\theta, \varphi) dE d\gamma = \frac{R_{\vec{k}', \vec{k}}}{\Phi_0} d\vec{k} \quad (9)$$

Din expresia energiei $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, $dE = \frac{\hbar^2 k dk}{m}$ si deci $k dk = \frac{m}{\hbar^2} dE$.

Inlocuind in (9), se obtine

$$\sigma(\theta, \varphi) = \left(\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \right)^2 \left| \langle \vec{k}' | V(\vec{r}) | \vec{k} \rangle \right|^2 \quad (10)$$

ceea ce exprima faptul ca sectiunea de imprastiere este proportionala cu **patratul elementului de matrice al potentialului ionic** $V(\vec{r})$.

Evaluarea elementului de matrice $\langle \vec{k}' | V(\vec{r}) | \vec{k} \rangle$

Starile \vec{k}' , \vec{k} sunt descrise de unde de Broglie, astfel incat

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}' | V(\vec{r}) | \vec{k} \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} (\exp(-i\vec{k}'\vec{r})) V(\vec{r}) (\exp(i\vec{k}\vec{r})) d\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} (\exp(i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r})) V(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} (\exp(i\vec{q}\vec{r})) V(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (11)$$

unde $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$ reprezinta vectorul de imprastiere. Ultimul membru al acestui sir de egalitati reprezinta tocmai **transformata Fourier a potentialului ionic** $V(\vec{r})$.

Particularizam pentru o structura metalica ideala, avand N celule elementare si s atomi pe celula elementara, astfel incat, in aproximatia impachetarii compacte, volumul cristalului poate fi evaluat

$$\Omega = N \sum_{j=1}^s \Omega_j \quad (12)$$

unde Ω_j reprezinta volumul atomului j.

Consideram acum ca potentialul ionic in punctul de vector de pozitie \vec{r} , se poate exprima ca suma contributiilor tuturor ionilor structurii, astfel incat putem scrie

$$V(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=1}^s v_j(\vec{r} - \vec{r}_\alpha - \vec{r}_j) \quad (13)$$

unde $v_j(\vec{r} - \vec{r}_\alpha - \vec{r}_j)$ reprezinta potentialul creat in punctul \vec{r} de ionul j din ceala elementara α . Prin substituire in (11), se obtine

$$\langle \vec{k}' | V(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=1}^s \int (\exp(i\vec{q}\vec{r})) v_j(\vec{r} - \vec{r}_\alpha - \vec{r}_j) d\vec{r} \quad (14)$$

Efectuam schimbarea de variabila $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha - \vec{r}_j$, $\vec{r} = \vec{r}' + \vec{r}_\alpha + \vec{r}_j$ si $d\vec{r} = d\vec{r}'$. Se obtine

$$\langle \vec{k}' | V(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{\alpha} \exp(-i\vec{q}\vec{r}_\alpha) \sum_j^s \exp(-i\vec{q}\vec{r}_j) \int (\exp(i\vec{q}\vec{r}')) v_j(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (15)$$

In cazul metalelor (atomi identici), $\Omega_j = \Omega_{at}$, $v_j = v_{at}(\forall)j$ si $\Omega = Ns\Omega_{at}$. De asemenea, tinem cont ca pentru o structura cristalina ideala,

$$\sum_{\alpha}^N \exp(-i\vec{q}\vec{r}_\alpha) = N\delta_{\vec{q}, \vec{g}}, \quad \vec{g} \quad (16)$$

\vec{g} fiind vector al retelei reciproce, iar

$$v_{at}(q) = \frac{1}{\Omega_{at}} \int_{\Omega_{at}} v_{at}(\vec{r}') \exp(i\vec{q}\vec{r}') d\vec{r}' \quad (17)$$

reprezinta transformata Fourier a potentialului atomic. Rezulta,

$$\langle \vec{k}' | V(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = \frac{1}{Ns} N v_{at}(q) \sum_j^s \exp(-i\vec{q}\vec{r}_j) = v_{at}(q) S(q) \quad (18)$$

unde am definit **factorul de structura (sau factorul geometric)**

$$S(q) = \frac{1}{s} \sum_j^s \exp(-i\vec{q}\vec{r}_j) \quad (19)$$

Imaginea de difracție de electroni constă dintr-un ansamblu de maxime de difracție, a caror intensitate se exprimă prin secțiunea diferențială de împrăștiere (număr de particule împrăștiate). Putem scrie

$$I \sim \sigma(\theta, \varphi) \sim \left| \langle \vec{k}' | V(\vec{r}) | \vec{k} \rangle \right|^2 = |v_{\text{at}}(q)S(q)|^2 \quad (20)$$

Această relație trebuie interpretată astfel;

- $v_{\text{at}}(q)$ reprezintă **factorul de formă** în împrăștierea de electroni și definește contribuția potențialului ionic la intensitatea fasciculului difractat, sau altfel spus, reflectă dependența intensității fasciculului difractat de natura atomilor țintei;

- $S(q)$ reprezintă **factorul de structură** și definește contribuția aranjamentului spațial al centrilor împrăștiatori la intensitatea fasciculului difractat, sau dependența intensității fasciculului difractat de dispunerea spațială a atomilor în structura țintei.

Concluzia **In împrăștierea de electroni, factorul de formă este transformata Fourier a potențialului ionic din spațiul real.**