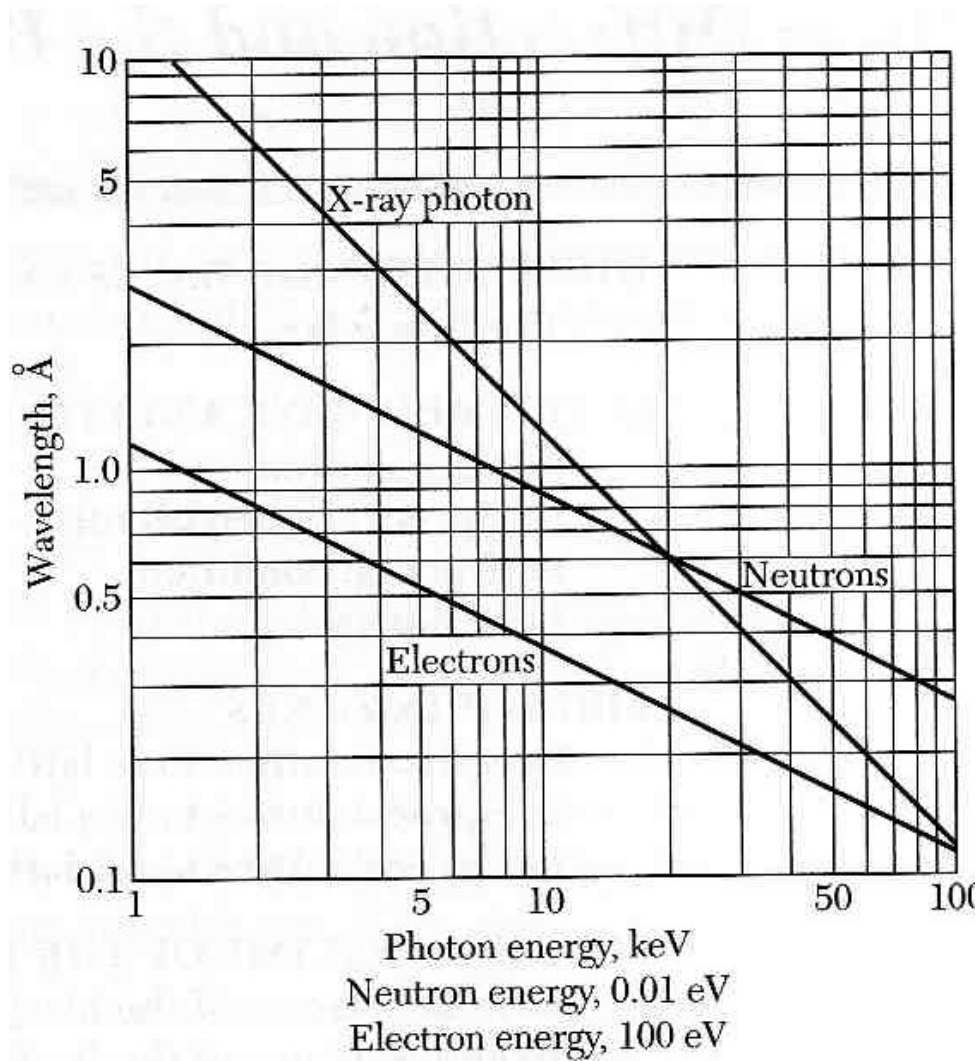


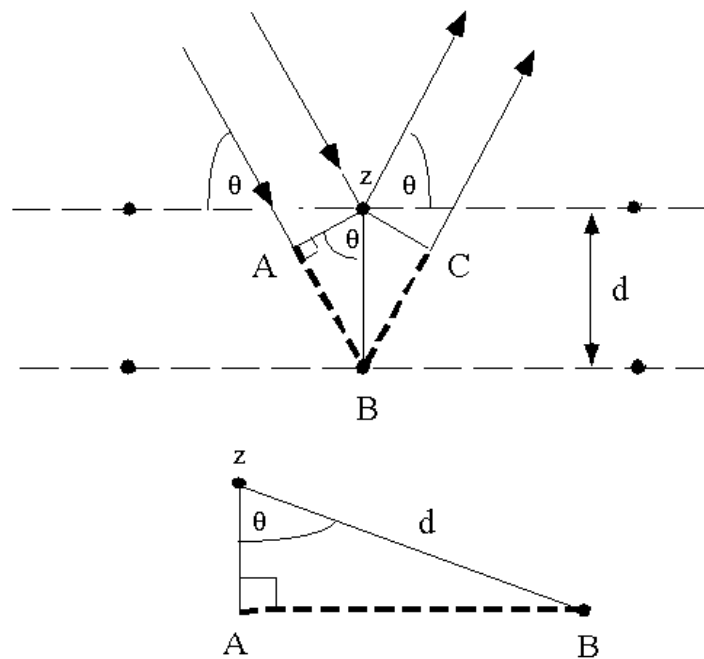
Semana 1. Difracción de ondas en redes cristalinas y la red recíproca.

Para que ocurra difracción, la longitud de onda debe ser parecida a la longitud de periodicidad.



La longitud característica en cristales inorgánicos es cerca de 5 Å.

Ley de Bragg



La condición de interferencia constructiva es que $AB + BC$ sea igual a un número de longitudes de onda.

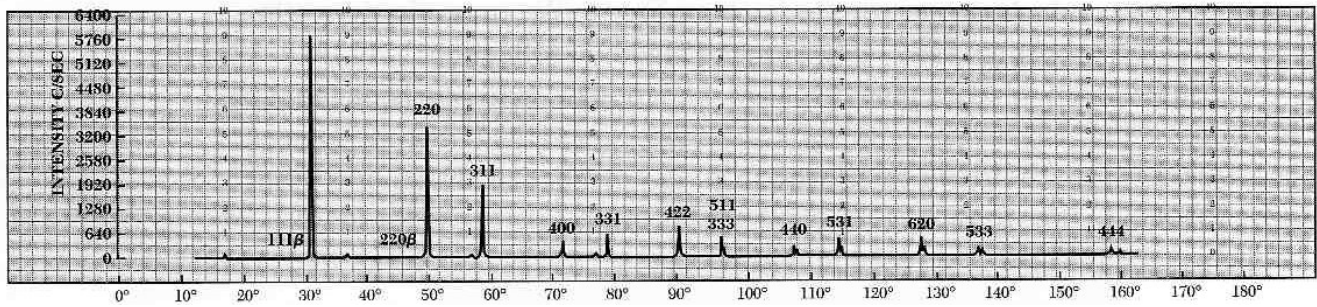
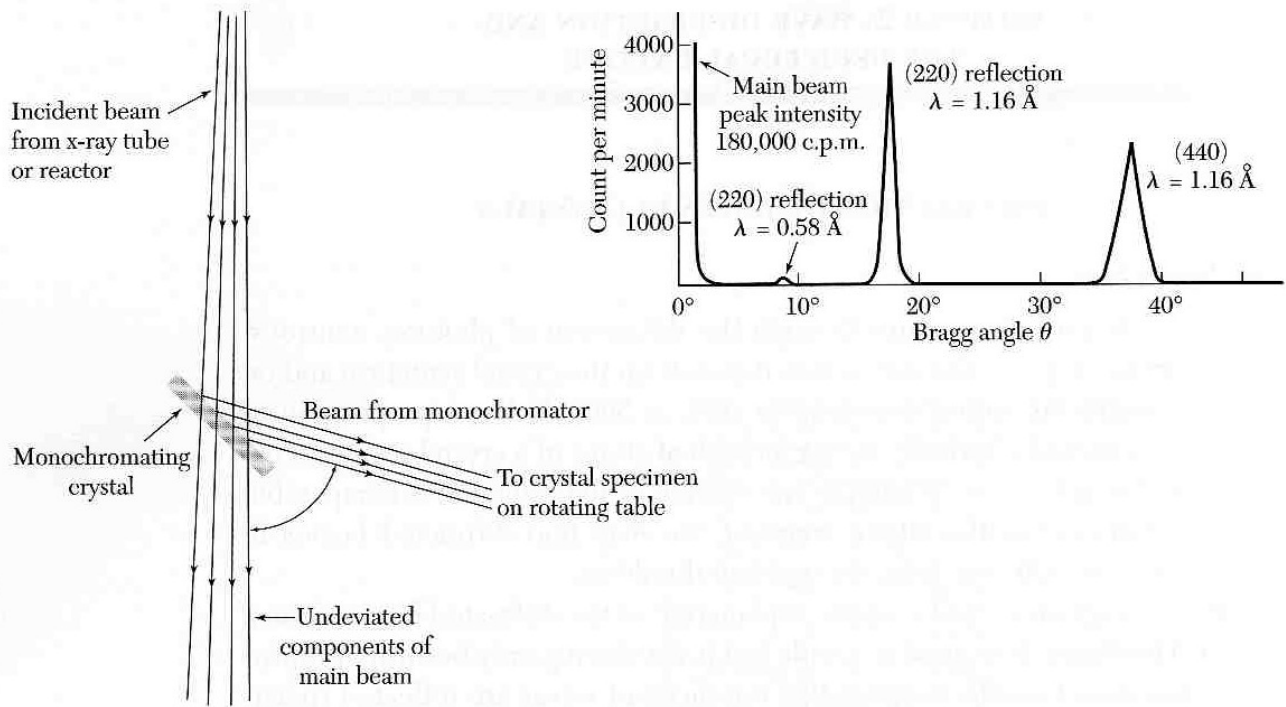
$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Se supone reflexión especular por cada plano, pero si así fuese el primer plano lo reflejaría todo y para todas las longitudes de onda. En realidad un plano refleja cerca de 10^{-3} a 10^{-5} de la radiación incidente.

Los ángulos de difracción dependen de la **red**.

La base cristalina influye en la intensidad de las líneas de difracción, llegando a anular algunas. Factor de forma y factor de estructura.

Veamos el montaje experimental.



Amplitud de la onda difractada

Los rayos X interactúan con la densidad de carga $n(\mathbf{r})$.

Periodicidad $n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r} + \mathbf{T})$

Para simplificar, consideremos una función 1D periódica

$$n(x) = n_0 + \sum_{p>0} C_p \cos\left(\frac{2\pi p}{a} x\right) + S_p \sin\left(\frac{2\pi p}{a} x\right).$$

$$n(x) = \sum_{p=-\infty}^{\infty} n_p \exp\left(i \frac{2\pi p}{a} x\right), \quad n_{-p}^* = n_p$$

En 3D, con vectores primitivos oblicuos y traslaciones \mathbf{T} ,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp(i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad n_{-\mathbf{G}}^* = n_{\mathbf{G}}$$

En 1D, los coeficientes se obtienen de

$$n_p = \frac{1}{a} \int_0^a n(x) \exp(-i 2\pi p x/a) dx.$$

Si se sustituye el desarrollo de $n(x)$ en esta fórmula

$$n_p = \frac{1}{a} \sum_{p'} n_{p'} \int_0^a \exp(i 2\pi (p' - p) x/a) dx.$$

El valor de la integral, es

$\frac{a}{i2\pi(p'-p)}(e^{i2\pi(p'-p)-1})=0$	si $p' \neq p$
a	si $p' = p$

Entonces la ecuación de define n_p se convierte en identidad.

Para el caso de función periódica en 3D se define

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3, \quad v_1, v_2, v_3 \in \mathbb{Z}$$

Los vectores \mathbf{b}_i son los vectores primitivos de la llamada red recíproca, definida por los vectores \mathbf{G} . Es fácil demostrar que

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = \delta_{ij}$$

Usando estos vectores en la expresión

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp(i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad n_{-\mathbf{G}}^* = n_{\mathbf{G}}$$

obtenemos fácilmente que

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp(i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \exp(i \mathbf{G} \cdot \mathbf{T}).$$

Fácilmente se demuestra que

$$\exp(i \mathbf{G} \cdot \mathbf{T}) = \exp(i 2\pi (v_1 u_1 + v_2 u_2 + v_3 u_3))$$

y por tanto $n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = n(\mathbf{r})$.

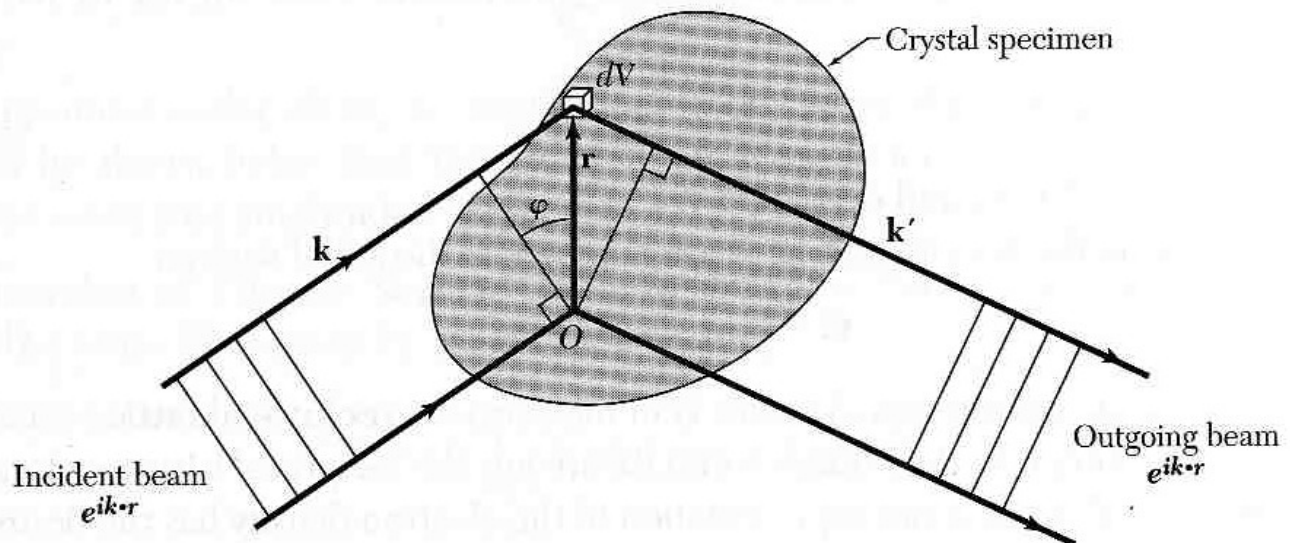
De forma similar al caso 1D, se demuestra que el coeficiente

$$n_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V_{\text{celda}}} \int n(\mathbf{r}) \exp(-i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) dV .$$

Lo anterior es el teorema de Fourier en redes oblicuas 3D.

Condición de difracción

Consideremos la figura siguiente y evaluemos la diferencia de fases



$$\exp[i \Delta \phi] = \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}]$$

La condición de Bragg es $\Delta \phi = 2n\pi$

Si consideramos que la amplitud de la onda difractada desde un elemento de volumen es proporcional a la densidad de

carga local $n(\mathbf{r})$, entonces la suma de las ondas con sus intensidades y fases, en dirección \mathbf{k}' es proporcional al factor

$$F = \int n(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}] dV, \quad \Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$$

Si introducimos el desarrollo de Fourier para $n(\mathbf{r})$ se obtiene

$$F = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \int \exp[i(\mathbf{G} - \Delta \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}] dV.$$

La integral es muy pequeña o tiende a cero salvo en el caso

$$\mathbf{G} = \Delta \mathbf{k}$$

en cuyo caso la integral es V .

Problema 4. Se halla el ancho de línea y se demuestra que la intensidad decae.

$$(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 = \mathbf{k}'^2$$

$$\text{Dispersion elástica} \rightarrow k^2 = \mathbf{k}'^2$$

$$2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2 = 0$$

El resultado anterior es crucial. Cambiando $\mathbf{G} \rightarrow -\mathbf{G}$

$$2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2 \quad (\text{Ley de Bragg})$$

En Problema 1 se demuestra que la distancia entre dos planos (hkl) es $d(hkl) = n \lambda / |\mathbf{G}_{hkl}|$ ($n > 1$ significa planos no contiguos). Con esto y considerando que $90^\circ - \theta$ es el ángulo entre \mathbf{k} , \mathbf{G} , obtenemos

$$2(2\pi/\lambda) \sin \theta = 2\pi n / d(hkl) .$$

$$2(d(hkl)) \sin \theta = n \lambda$$

Ecuaciones de Laue

El resultado $\mathbf{G} = \Delta \mathbf{k}$ se puede expresar de otra manera.
Considerando que

$$\mathbf{G} = \nu_1 \mathbf{b}_1 + \nu_2 \mathbf{b}_2 + \nu_3 \mathbf{b}_3$$

y haciendo los productos $\mathbf{G} \cdot \mathbf{a}_i$ se obtiene

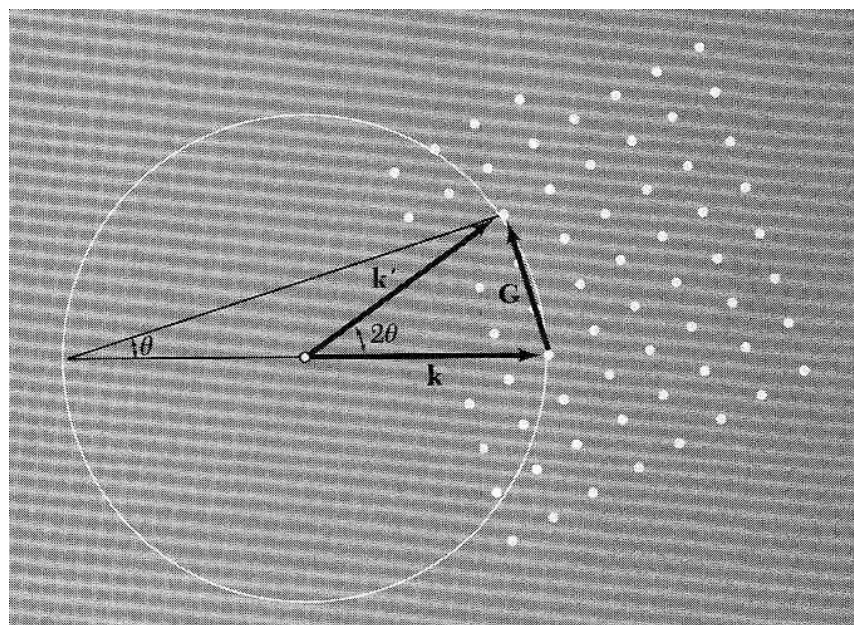
$$\mathbf{a}_i \cdot \Delta \mathbf{k} = 2 \pi \nu_i \quad (\text{Ecuaciones de Laue})$$

Interpretación geométrica $\Delta \mathbf{k}$ debe estar en la intersección de 3 conos alrededor de $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$.

La siguiente construcción ilustra las condiciones a cumplir.

k y k' tienen el mismo largo en dispersión elástica. La condición de difracción se cumple cuando la esfera cae sobre un punto de la red recíproca. Se requieren valores discretos de k .

Esfera de Ewald.



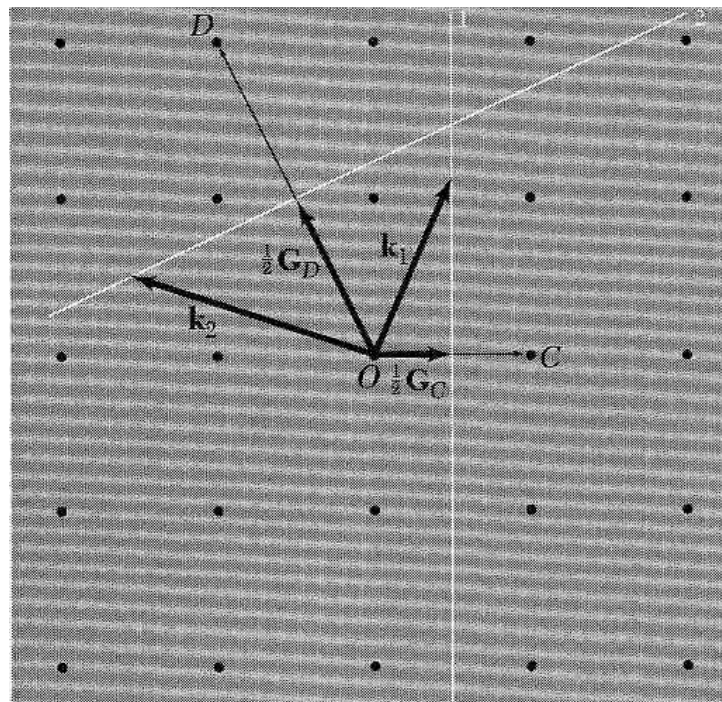
Zonas de Brillouin

Zona de Brillouin es la celda de Wigner-Seitz de la red recíproca.

Rescribiendo la Ley de Bragg

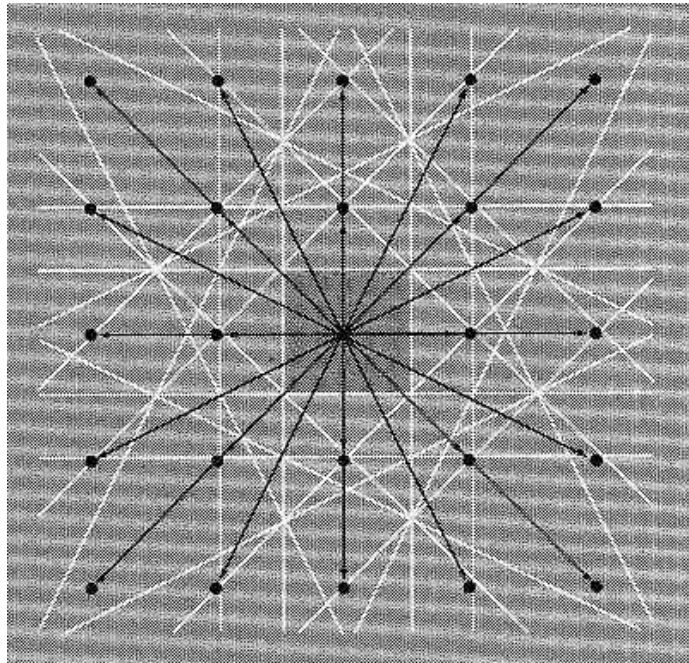
$$\mathbf{k} \cdot \left(\frac{1}{2} \mathbf{G}\right) = \left(\frac{1}{2} G\right)^2 \quad \text{ó} \quad k(G/2) \cos \theta = (G/2)^2$$

La condición anterior es satisfecha por vectores como \mathbf{k}_1 y \mathbf{k}_2 , entendida como que la proyección de $\mathbf{k}_{1,2}$ sobre $\mathbf{G}_{C,D}$ es igual a $\mathbf{G}_{C,D}$.



Entonces cualquier onda con vector de onda sobre las líneas blanca experimenta interferencia constructiva y máximos de difracción.

La siguiente figura muestra un conjunto de planos posibles, que son los bisectores de todos los vectores de la red recíproca.



La celda central, sombreada más oscura, es la celda de Wigner-Seitz de la R.R. Como es una celda primitiva de esta red, todos los vectores de la red son equivalentes al vector central (0). Se denomina **primera zona de Brillouin**.

Las planos “blancos” son las fronteras de las zonas de Brillouin.

Ejemplos de redes recíprocas

Cúbica simple

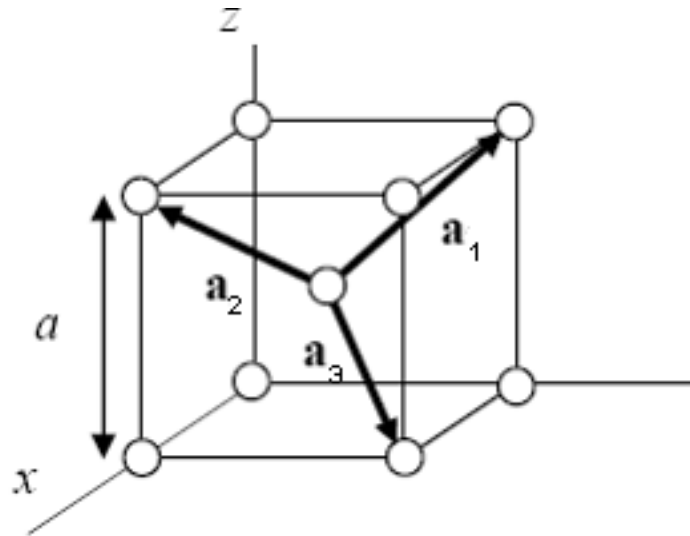
$$\mathbf{a}_1 = a \hat{x}, \quad \mathbf{a}_2 = a \hat{y}, \quad \mathbf{a}_3 = a \hat{z}$$

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = \frac{2\pi}{a} \hat{x}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{y}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \hat{z}$$

La primera zona de Brillouin es son planos bisectantes normales a los seis vectores $\pm \frac{1}{2} \mathbf{b}_1, \pm \frac{1}{2} \mathbf{b}_2, \pm \frac{1}{2} \mathbf{b}_3$, lo cual define un cubo.

Red recíproca de la red bcc

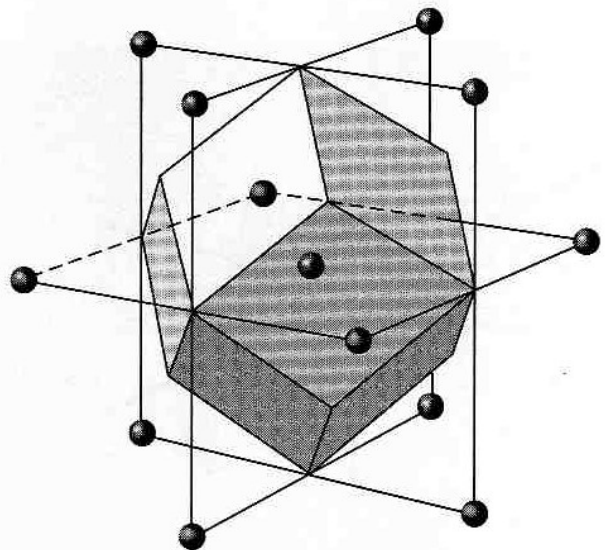
$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$



$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{z}), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y})$$

La red recíproca de bcc es fcc.

La primera zona de Brillouin es son planos bisectantes normales a los doce vectores mas cortos de la red recíproca.



Red recíproca de la red fcc

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})$$

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$

La red recíproca de fcc es la bcc.

¿Que unidades tienen los vectores de la red recíproca?

¿Qué volumen tiene la red recíproca de la fcc ?

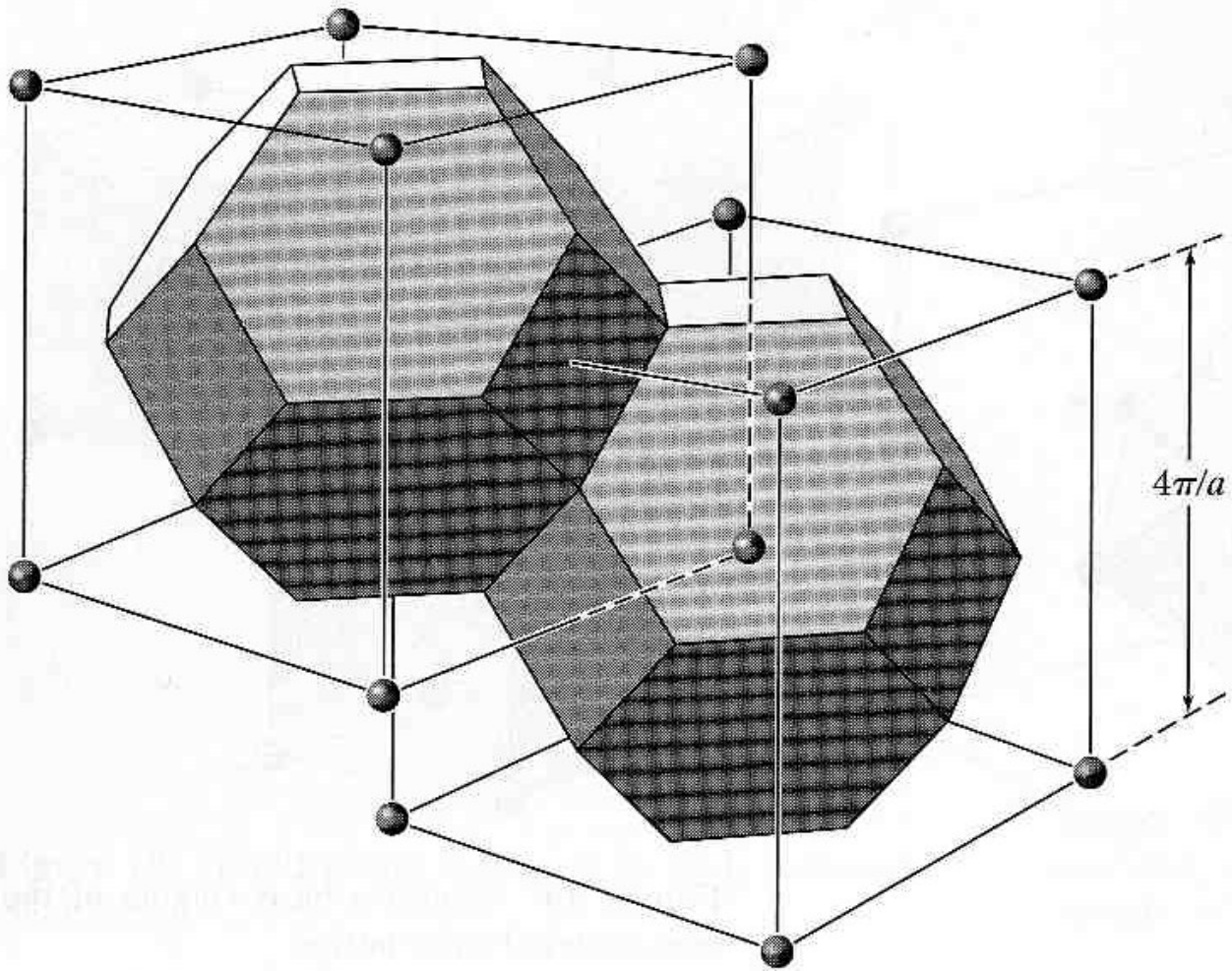
Los vectores más cortos de esta red recíproca son ocho:

$$\frac{2\pi}{a}(\pm\hat{x} \pm \hat{y} \pm \hat{z})$$

A primera vista la primera zona de Brillouin sería el octaedro definido por los ocho planos bisectantes de estos vectores. Sin embargo las esquinas del octaedro son cortadas por otros planos que bisectan a los vectores recíprocos

$$\frac{2\pi}{a}(\pm 2\hat{x}), \frac{2\pi}{a}(\pm 2\hat{y}), \frac{2\pi}{a}(\pm 2\hat{z}) \quad \text{y la figura resultante es}$$

un octaedro truncado. La figura siguiente muestra dos zonas de Brillouin con los puntos de red recíproca que las definen



Análisis de Fourier de las redes con base

$$F = \int n(\mathbf{r}) \exp[-i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] dV, \quad \Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$$

La condición de difracción $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}$ nos permite escribir

$$F = N \int_{V_c} n(\mathbf{r}) \exp[-i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] dV,$$

donde N es el número de celdas. Entonces

$$S_{\mathbf{G}} = \int_{V_c} n(\mathbf{r}) \exp[-i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] dV$$

se denomina factor de estructura. Si se aproxima la densidad de carga por la superposición de densidades de carga atómicas

$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^s n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$, sumado sobre los s átomos de la base, entonces

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{G}} &= \sum_{j=1}^s \int_{V_c} n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp[-i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] dV \\ &\quad [\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j] \\ &= \sum_{j=1}^s \exp[-i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j] \int_{V_c} n_j(\boldsymbol{\rho}) \exp[-i \mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\rho}] dV \end{aligned}$$

Defínese el factor de forma atómica

$f_j = \int_{V_c} n_j(\boldsymbol{\rho}) \exp[-i \mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\rho}] dV$ La relación entre el factor de forma atómico y el factor de estructura de la base es

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_{j=1}^s f_j \exp[-i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j].$$

Es habitual usar la notación $\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3$, entonces

$$\begin{aligned} \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j &= 2\pi (v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j), \\ S_{\mathbf{G}}(v_1 v_2 v_3) &= \sum_{j=1}^s f_j \exp[-i 2\pi (v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j)]. \end{aligned}$$

El factor de estructura S_G es proporcional a la **amplitud** de la onda difractada. Es un valor **complejo**. La **intensidad** es proporcional al cuadrado $|S_G|^2$.

Ejemplo: factor de estructura de la red bcc.

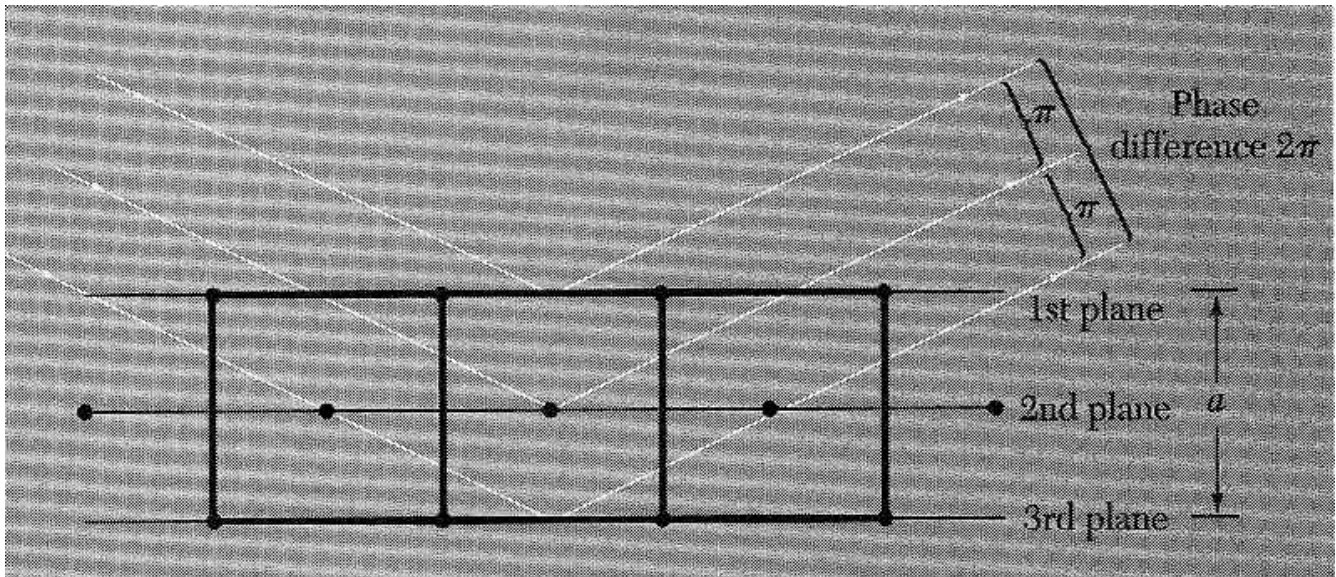
Normalmente se definen los vectores de red y planos cristalinos en términos de la celda cubica convencional, de modo que la estructura es vista como cúbica con base de dos átomos

$$x_1 = y_1 = z_1 = 0$$

$$x_2 = y_2 = z_2 = \frac{1}{2}$$

$$\begin{aligned} S_G(v_1 v_2 v_3) &= \sum_{j=1}^s f_j \exp[-i 2 \pi (v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j)] \\ &= f (1 + \exp[-i \pi (v_1 + v_2 + v_3)]) \end{aligned}$$

El factor de estructura se anula cuando $(v_1 + v_2 + v_3)$ es impar. Por ejemplo, la reflexión es 0 para los átomos (100), (300), (111), (221).



$(v_1 + v_2 + v_3)$ corresponde al caso de que la diferencia de fases entre el 1er y 3er plano es 2π , mientras el 2do plano, al medio, refleja con diferencia de fase π .

De forma similar se demuestra que para la red fcc el factor de estructura es

$$S_G^{fcc}(v_1 v_2 v_3) = \sum_{j=1}^4 f_j \exp[-i 2 \pi (v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j)]$$

$$= f \left[1 + e^{-i \pi (v_1 + v_2)} + e^{-i \pi (v_2 + v_3)} + e^{-i \pi (v_3 + v_1)} \right]$$

El factor anterior es $4f$ si todos los índices son pares o impares, o 0 si hay paridades mixtas.

Cálculo del factor de forma atómico

$$f_j = \int_{V_c} n_j(\boldsymbol{\rho}) \exp[-i \mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\rho}] dV$$

Consideremos el eje Z localmente paralelo a \mathbf{G} , y que la distribución de carga atómica depende sólo de r .

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} = G r \cos \theta$$

$$\begin{aligned} f_j &= \iiint n_j(r) \exp[-i G r \cos \theta] r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= 2\pi \int n_j(r) \left(\frac{e^{iGr} - e^{-iGr}}{iGr} \right) r^2 dr \\ &= 4\pi \int n_j(r) \left(\frac{\sin Gr}{Gr} \right) r^2 dr. \end{aligned}$$

Para tener una idea, si la carga está concentrada en una longitud $\ll 1/G$, $\sin(Gr)/Gr \rightarrow 1$, entonces

$$f_j \rightarrow 4\pi \int n_j(r) r^2 dr = Z$$

Experimentalmente es una buena aproximación usar la distribución de carga de los átomos libres para interpretar los espectros de RX en sólidos.