

CAP 2B: La red recíproca

$$\mathbf{a}^* \equiv (2\pi) \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} = \frac{(2\pi)}{V} \mathbf{b} \times \mathbf{c}$$

$$\mathbf{b}^* \equiv (2\pi) \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} = \frac{(2\pi)}{V} \mathbf{c} \times \mathbf{a}$$

$$\mathbf{c}^* \equiv (2\pi) \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} = \frac{(2\pi)}{V} \mathbf{a} \times \mathbf{b}$$

Puntos de la red recíproca:

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

Parámetros de red recíproca:

$$a^*, b^*, c^* (\text{\AA}^{-1}), \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$$

Los factores (2π) en la definición son optativos. Unos autores los ponen y otros no. El resto de resultados depende de que se hayan puesto o no

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = (2\pi);$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \dots = 0; \mathbf{a}^* \perp \mathbf{b}, \mathbf{c}, \text{ etc}$$

$$V^* = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^* = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

Ejemplos:

Sistemas ortogonales (cúbico, tetragonal y ortorrómbico):

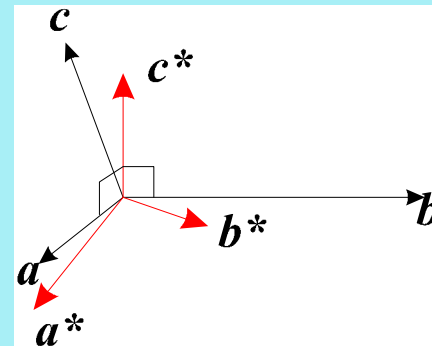
$$a^* = (2\pi)/a, \quad b^* = (2\pi)/b, \quad c^* = (2\pi)/c$$

$$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$$

Sistemas hexagonal y trigonal:

$$a^* = b^* = (2/\sqrt{3})(2\pi)/a, \quad c^* = (2\pi)/c$$

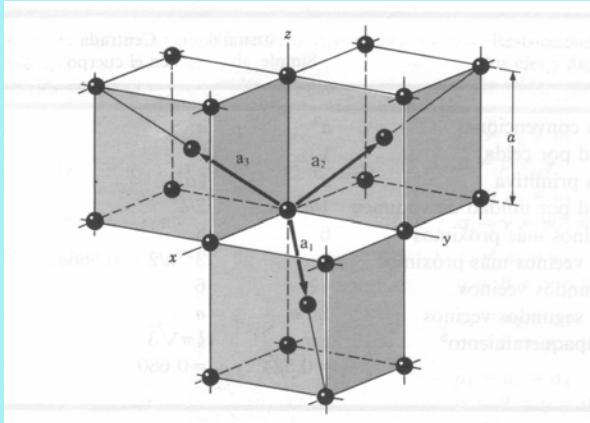
$$\alpha^* = \beta^* = 90^\circ, \quad \gamma^* = 60^\circ$$



Un punto cualquiera \mathbf{k} , del espacio recíproco (no de la red) representa una onda plana de vector de onda \mathbf{k} .

Redes centradas.

Ejemplo1: red directa BCC \Rightarrow recíproca FCC



Vectores primitivos de una BCC

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}(-\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}); \quad V = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2} a^3$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{a} - \mathbf{b} + \mathbf{c}); \quad |\mathbf{a}_i| = \frac{\sqrt{3}}{2} a$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} - \mathbf{c})$$

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3; \quad \mathbf{a}_2^* = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1; \quad \mathbf{a}_3^* = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2$$

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = \frac{4\pi}{a^3} \frac{1}{4} \begin{vmatrix} \mathbf{u}_x & \mathbf{u}_y & \mathbf{u}_z \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{vmatrix} = \frac{2\pi}{a} (\mathbf{u}_y + \mathbf{u}_z)$$

$$\mathbf{a}_2^* = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 = \dots = \frac{2\pi}{a} (\mathbf{u}_x + \mathbf{u}_z)$$

$$\mathbf{a}_3^* = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 = \dots = \frac{2\pi}{a} (\mathbf{u}_x + \mathbf{u}_y)$$

Vectores primitivos de una FCC con:

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{a} 2\mathbf{u}_x = \frac{2\pi}{a} 2(\mathbf{b} \times \mathbf{c}); \quad \mathbf{b}^* = \dots; \quad \mathbf{c}^* = \dots$$

¿ Puntos de la red recíproca con índices semienteros ?

¡NO!

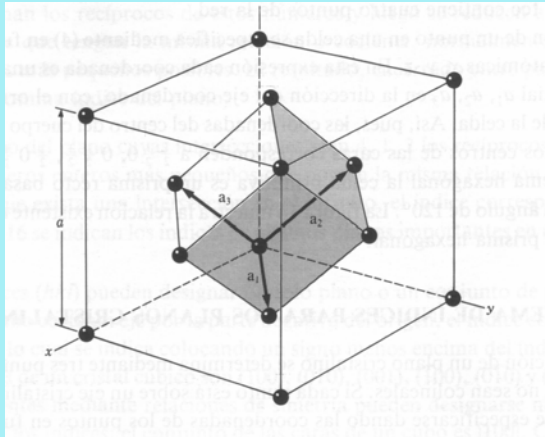
Se mantiene la definición general pero no todos los enteros (h, k, l) corresponden a puntos de la red recíproca:

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{a^3} (\mathbf{b} \times \mathbf{c}); \quad \mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{a^3} (\mathbf{c} \times \mathbf{a}); \quad \mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{a^3} (\mathbf{a} \times \mathbf{b})$$

$$\mathbf{a}^* = \mathbf{b}^* = \mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{a}$$

$h + k + l$ debe ser par

Ejemplo 2: red directa FCC \Rightarrow recíproca BCC



Vectores primitivos de una FCC

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{c}); \quad V = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = \frac{1}{4}a^3$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{c}); \quad |\mathbf{a}_i| = \frac{\sqrt{2}}{2}a$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})$$

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3; \quad \mathbf{a}_2^* = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1; \quad \mathbf{a}_3^* = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2$$

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = \frac{8\pi}{a^3} \frac{a^2}{4} \begin{vmatrix} \mathbf{u}_x & \mathbf{u}_y & \mathbf{u}_z \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} = \frac{2\pi}{a} (-\mathbf{u}_x + \mathbf{u}_y + \mathbf{u}_z)$$

$$\mathbf{a}_2^* = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 = \dots = \frac{2\pi}{a} (\mathbf{u}_x - \mathbf{u}_y + \mathbf{u}_z)$$

$$\mathbf{a}_3^* = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 = \dots = \frac{2\pi}{a} (\mathbf{u}_x - \mathbf{u}_y + \mathbf{u}_y)$$

Vectores primitivos de una BCC con:

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{a} 2\mathbf{u}_x = \frac{2\pi}{a} 2(\mathbf{b} \times \mathbf{c}); \quad \mathbf{b}^* = \dots; \quad \mathbf{c}^* = \dots$$

¿ Puntos de la red recíproca con índices semienteros ?

¡NO!

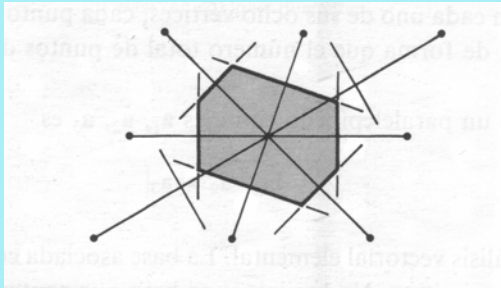
$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{a^3} (\mathbf{b} \times \mathbf{c}); \quad \mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{a^3} (\mathbf{c} \times \mathbf{a}); \quad \mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{a^3} (\mathbf{a} \times \mathbf{b})$$

Se mantiene la definición general pero no todos los enteros (h, k, l) corresponden a puntos de la red:

$$\mathbf{a}^* = \mathbf{b}^* = \mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{a}$$

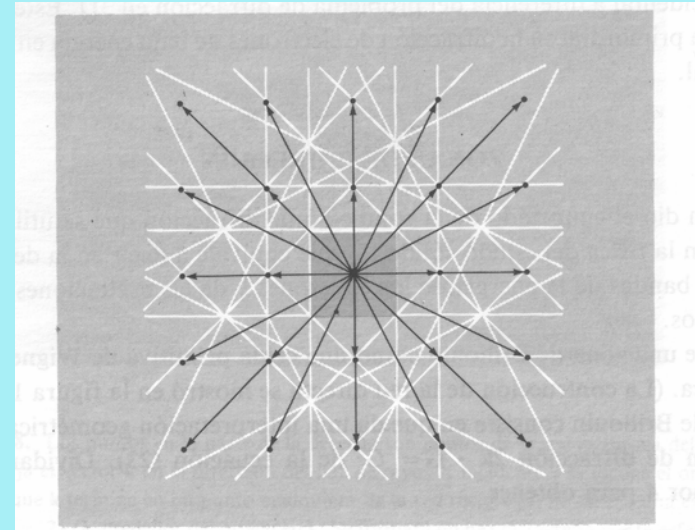
h, k y l de la misma paridad

Celda de Wigner-Seitz y zonas de Brillouin



Celda de Wigner-Seitz: Espacio mínimo que se repite por traslación, tomando el origen en el centro.

Se obtiene: trazar desde un punto de la red rectas a los más próximos. Luego trazar planos perpendiculares por el punto medio. La celda de WS es el espacio mínimo comprendido entre planos.



1ª zona de Brillouin: Celda de Wigner-Seitz tomada en el espacio recíproco.

Contiene todos los vectores de onda \mathbf{k} que son físicamente diferentes.

Otras zonas de Brillouin: Espacio comprendido entre planos que equidistan de los siguientes vecinos.

Análisis de Fourier: caso unidimensional

Sea $n(x)$ función periódica de periodo a :

$$n(x) = n(x + pa), \forall x, \forall p \text{ entero}$$

$$e^{it} \equiv \cos t + i \operatorname{sen} t = 1, \text{ si } t = 2m\pi$$

$$= -1, \text{ si } t = (2m+1)\pi$$

Teorema de Fourier:

$$n(x) = \sum_{p \geq 0} \left[C_p \cos\left(\frac{2\pi p x}{a}\right) + S_p \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi p x}{a}\right) \right] = \sum_{p=\text{entero}} n_p e^{\frac{2\pi p x}{a} i}; \quad n_p = |n_p| e^{i\phi_p} = |n_p| (\cos \phi_p + i \operatorname{sen} \phi_p) \in \mathbf{C}$$

Propiedades si n es real:

$$n_{-p}^* = n_p; C_p = 2 \operatorname{Re} n_p; S_p = 2 \operatorname{Im} n_p$$

$$n(x) = n_0 + \sum_{p>0} \left(n_p e^{\frac{2\pi p x}{a} i} + n_p^* e^{-\frac{2\pi p x}{a} i} \right) = n_0 + \sum_{p>0} |n_p| \left(e^{\left(\frac{2\pi p x}{a} + \phi_p\right) i} + e^{-\left(\frac{2\pi p x}{a} + \phi_p\right) i} \right) = n_0 + 2 \sum_{p>0} |n_p| \cos\left(\frac{2\pi p x}{a} + \phi_p\right)$$

Si además n es centrosimétrico respecto el origen $n(x) = n(-x) \Rightarrow S_p = 0, \phi_p = 0, 180^\circ, n_p \in \mathbf{R}$

Obtención de los coeficientes dado $n(x)$ /inversión de la serie/demostración del teorema:

$$n(x) = \sum_{p=\text{entero}} n_p e^{\frac{2\pi p x}{a} i}$$

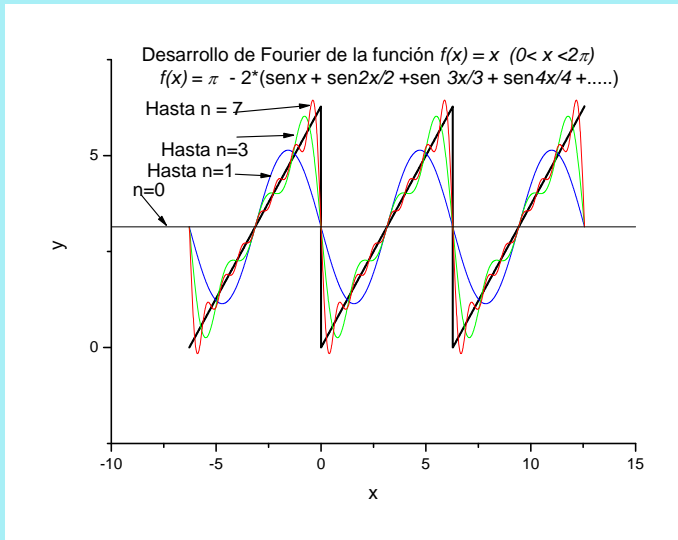
multiplicamos por: $e^{-\frac{2\pi p' x}{a} i}$, e integramos de 0 a a

$$\int_0^a n(x) e^{-\frac{2\pi p' x}{a} i} dx = \sum_{p=\text{entero}} n_p \int_0^a e^{\frac{2\pi(p-p')x}{a} i} dx = n_{p'} a$$

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

$$\int_0^a e^{\frac{2\pi(p-p')x}{a} i} dx = \begin{cases} a, \text{ si } p = p' \\ \frac{a}{2\pi(p-p')i} [e^{2\pi(p-p')i} - 1] = 0, \text{ si } p \neq p' \end{cases}$$

Ejemplo



Sea $n(x) = x$, para $0 < x < 2\pi$, repetida periódicamente con periodo 2π

Por simetría $C_p = 0$ (excepto $C_0 = \pi$)

$$\text{Coeficientes : } S_p = \frac{2}{a} \int_0^a x \text{sen} \left(\frac{2\pi p}{a} x \right) dx =$$

$$\frac{2}{a} \left[\left(\frac{a}{2\pi p} \right)^2 \text{sen} \left(\frac{2\pi p}{a} x \right) - \frac{ax}{2\pi p} \text{sen} \left(\frac{2\pi p}{a} x \right) \right]_0^{a=2\pi} = -\frac{2}{p}$$

$$n(x) = \pi - 2 \left(\text{sen} x + \frac{1}{2} \text{sen} 2x + \frac{1}{3} \text{sen} 3x + \dots \right)$$

Análisis de Fourier: 3 dimensional

$n(x,y,z)$ = **densidad de electrones** (n° de electrones por \AA^3):

función periódica de periodos \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} : $n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r} + u_1\mathbf{a} + u_2\mathbf{b} + u_3\mathbf{c})$ $u_1, u_2, u_3 = \text{enteros}$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{G \in \text{recipr}} n_G e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{h,k,l \text{ enteros}} F_{h,k,l} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

n_G (Kittel) $\equiv F_{h,k,l} \equiv$ "Factores de estructura"

$$F_{h,k,l} \equiv n_G = \frac{1}{V} \int_{\text{celda}} n(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} dV = \frac{1}{V} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 n(x, y, z) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dx dy dz$$

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}} \text{ (nos, complejos)}$$

Problema cristalográfico: determinar experimentalmente $n(x,y,z) \Rightarrow$ DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Respuestas:

- * Podemos determinar la periodicidad del cristal: Ley de Bragg \Leftrightarrow dirección de propagación de las ondas difractadas
- * Podemos determinar $|F_{h,k,l}| \Leftrightarrow$ Intensidad difractada
- * NO PODEMOS medir directamente $\phi_{h,k,l} \Rightarrow$ "El problema de las fases"
- * Alternativas: basadas en que $n(\mathbf{r}) \geq 0$, **picos en los átomos** \Rightarrow

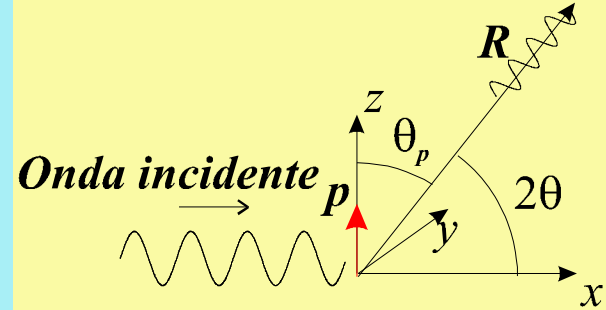
Síntesis de Patterson (la serie de Fourier con $|F_{h,k,l}|^2$: da picos en los intervectores entre átomos (Muy útil cuando un átomo es mucho más pesado que los demás)

métodos directos

Mecanismo físico de la difusión de RX: difusión Raileigh (Óptica)

Modelo simplificado y clásico: electrón unido a un muelle (frecuencia propia ω_0) y con rozamiento. Posición de equilibrio: origen de coordenadas

Onda electromagnética: fuerza oscilante \Rightarrow pequeñas oscilaciones forzadas $r \ll \lambda$



$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - kx)} \approx \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$$

$$\mathbf{B} = \frac{\mathbf{E}_0}{c} e^{i(\omega t - kx)} \Rightarrow F_m = evB = e \frac{v}{c} E \ll Fe = eE$$

Fuerza magnética despreciable

Ec. movto (Newton)

$$\frac{e}{m} \mathbf{E}_0 e^{i\omega t} - \gamma \dot{\mathbf{r}} - \omega_0 \mathbf{r} = \ddot{\mathbf{r}} \Leftrightarrow \ddot{\mathbf{r}} + \gamma \dot{\mathbf{r}} - \omega_0 \mathbf{r} = \frac{e}{m} \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$$

Sol .sinusoidal estacionaria:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 e^{i\omega t}; \dot{\mathbf{r}} = i\omega \mathbf{r}_0 e^{i\omega t}; \ddot{\mathbf{r}} = -\omega^2 \mathbf{r}_0 e^{i\omega t}$$

Dipolo oscilante:

$$\mathbf{r}_0 = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \frac{e}{m} \mathbf{E}_0$$

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 e^{i\omega t}; \mathbf{p}_0 = e\mathbf{r}_0 = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \frac{e^2}{m} \mathbf{E}_0$$

Amplitud real

$$\text{Re } \mathbf{p}_0 = \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}} \frac{e^2}{m} \mathbf{E}_0$$

para RX (normalmente) $\omega \gg \omega_0 \gg \gamma$

$$\text{Re } \mathbf{p}_0 \cong \frac{e^2}{\omega^2 m} \mathbf{E}_0$$

* Electrón libre es una buena aprox.

* Absorción por el átomo si $\gamma \neq 0 \Rightarrow \Delta f''$

* Desviación si $\omega \sim \omega_0 \Rightarrow \Delta f'$ (scattering anómalo)

Un sólo electrón(clásico):

Radiación por un dipolo oscilante: $\mathbf{p}_0 = p_0 \mathbf{u}_z$

Onda no polarizada: promedio sobre direcciones de \mathbf{E}_0

$$\langle \mathbf{S}(\mathbf{R}) \rangle = \frac{\mu_0 \omega^4 (\text{Re } p_0)^2}{32\pi^2 c R^2} \text{sen}^2 \theta_p \mathbf{u}_R = \frac{\mu_0 e^4 E_0^2}{32\pi^2 c m^2} \frac{\text{sen}^2 \theta_p}{R^2} \mathbf{u}_R$$

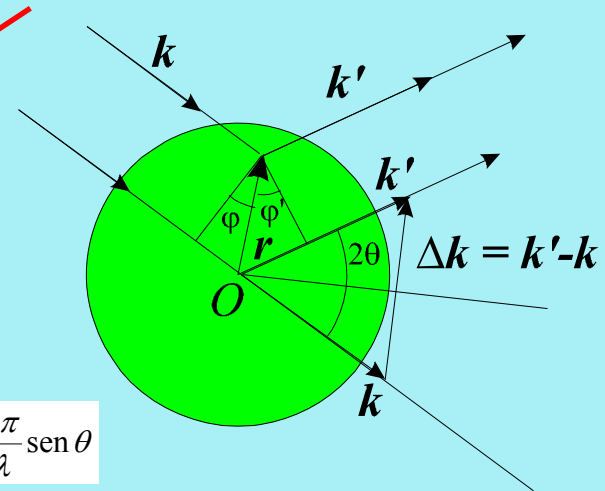
$$\langle \mathbf{S}(\mathbf{R}) \rangle = \frac{\mu_0 e^4 E_0^2}{32\pi^2 c m^2} \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{R^2} \mathbf{u}_R = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \frac{r_e^2}{R^2} \langle S_{inc} \rangle \mathbf{u}_R$$

Átomo real: muchos electrones, distribuidos: factor de forma

Diferencia de fase entre el rayo que se difracta en O y el que se difracta en \mathbf{r} .

$$\Delta = \frac{2\pi}{\lambda} (r \text{sen } \varphi + r \text{sen } \varphi') = (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r} = \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$$

$$\Delta k = 2k \text{sen } \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen } \theta$$



Amplitud de la onda difractada en la dirección de \mathbf{k}' **proporcional a**

átomo esférico: $n(r) = n(r)$ $\alpha = \text{ángulo entre } \Delta \mathbf{k} \text{ y } \mathbf{r}$

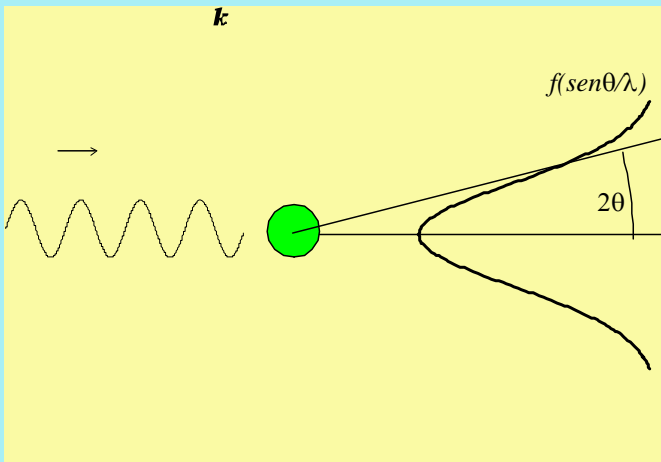
$$f\left(\frac{\text{sen } \theta}{\lambda}\right) = \int_{\text{V átomo}} n(r) \exp(i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) dV = 2\pi \int_0^{\text{radioatómico}} dr n(r) r^2 \int_0^{\pi} \exp(i\Delta k r \cos \alpha) \text{sen } \alpha d\alpha = 2\pi \int_0^{\text{radioatómico}} dr n(r) r^2 \int_{-1}^1 \exp(i\Delta k r t) dt =$$

$$= 2\pi \int_0^{\text{radioatómico}} dr n(r) r^2 \frac{e^{i\Delta k r} - e^{-i\Delta k r}}{i\Delta k r} = 4\pi \int_0^{\text{radioatómico}} dr n(r) r^2 \frac{\text{sen}(\Delta k r)}{\Delta k r}$$

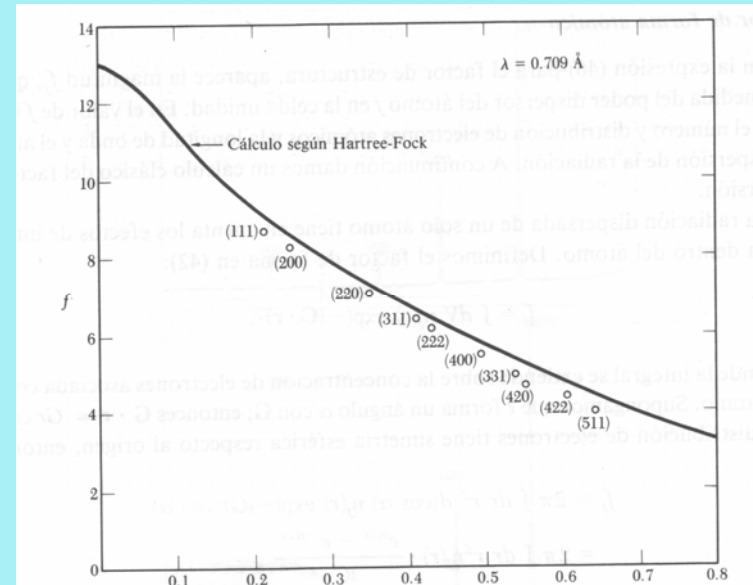
para $\Delta k = 0$ (rayo difractado en la misma dirección incidente)

$$f(0) = 4\pi \int_0^{\text{radioatómico}} dr n(r) r^2 = Z (\text{n}^\circ \text{ de electrones})$$

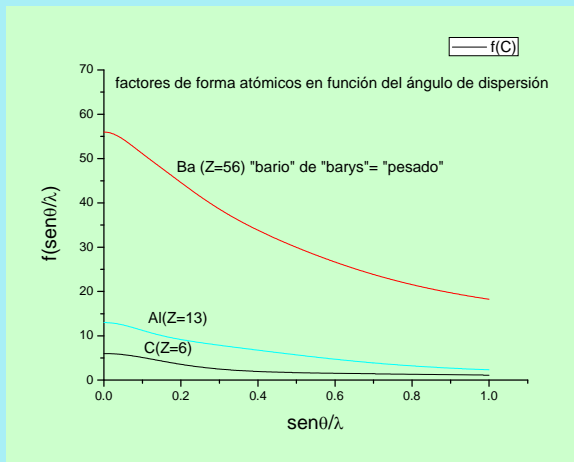
$f(\Delta k) \equiv$ factor de forma atómico, tabulado para todos los átomos



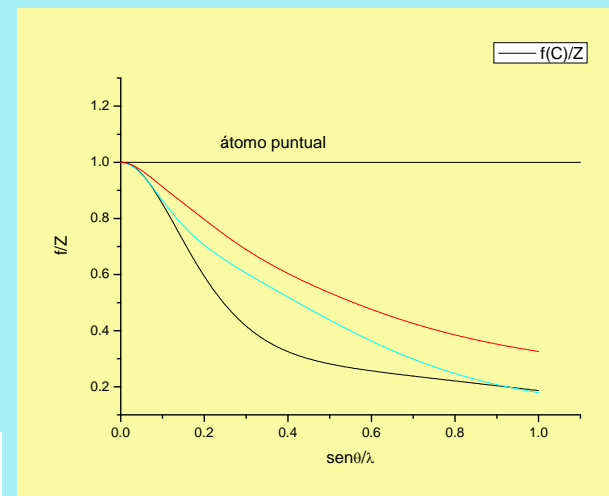
Significado intuitivo del factor de forma



Factor de forma del Al y medidas experimentales.



Dependencia del factor de forma con el número atómico Z



Difracción por un cristal

Amplitud proporcional a:

$$F = \int_{\text{cristal}} n(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} dV = \int_{\text{cristal}} n(\mathbf{r}) e^{-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} dV = \sum_{\mathbf{G}} \left(n_{\mathbf{G}} \int e^{i(\mathbf{G}-\Delta\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} dV \right) = \begin{cases} V n_{\mathbf{G}} = V F_{hkl} & \text{si } \Delta\mathbf{k} = \mathbf{G} \\ 0 & \text{si } \Delta\mathbf{k} \neq \mathbf{G} \end{cases}$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

sinusoidal excepto si $\mathbf{G} = \Delta\mathbf{k}$

Eso es equivalente a la ley de Bragg veamos 2 cosas:

a) El vector $\mathbf{G} \equiv h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \perp$ planos (h,k,l)

Ver figura: Sea un plano que corta a los ejes en $1/h, 1/k, 1/l$, su dirección está dada por los índices de Miller (h,k,l) . Los vectores \mathbf{v}_1 y \mathbf{v}_2 están contenidos en el plano:

$$\mathbf{v}_1 = \frac{1}{k}\mathbf{b} - \frac{1}{h}\mathbf{a}; \mathbf{v}_2 = \frac{1}{l}\mathbf{c} - \frac{1}{h}\mathbf{a}; \mathbf{v}_1 \times \mathbf{v}_2 = \frac{1}{kl}\mathbf{b} \times \mathbf{c} - \frac{1}{hk}\mathbf{b} \times \mathbf{a} - \frac{1}{hk}\mathbf{a} \times \mathbf{c} = \frac{V}{2\pi} \frac{1}{hkl} (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = \frac{V}{2\pi} \frac{1}{hkl} \mathbf{G} \Leftrightarrow \mathbf{G} \perp \text{plano}(h,k,l)$$

b) la distancia entre los dos planos h,k,l más próximos y que pasan por puntos de la red es

$$d_{hkl} = \frac{(2\pi)}{|\mathbf{G}|}$$

Supongamos que $h \leq k, l$. Consideremos dos planos (h,k,l) : uno pasa por el origen y el otro es el más próximo, o que pasa por $(1,0,0)$ la distancia entre ellos es:

$$d = a \cos \varepsilon = a \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{G}}{a|\mathbf{G}|} = \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{G}}{|\mathbf{G}|} = \frac{2\pi h}{|\mathbf{G}|}$$

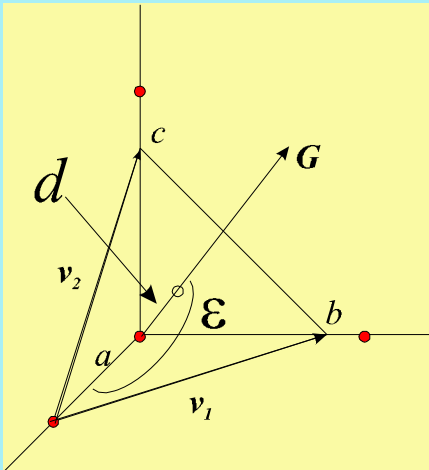
$$\text{ley de Bragg: } 2d \sin \theta \equiv 2 \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|} h \sin \theta = n\lambda$$

Ejemplo: sistemas ortogonales:

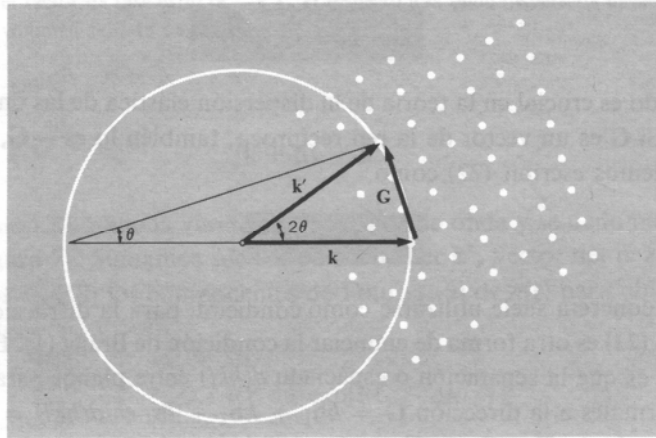
$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2}}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

se define $d_{hkl} = \frac{(2\pi)}{|\mathbf{G}|}$ y la ley de Bragg es siempre: $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$

El orden interferencial n se absorbe en (h,k,l) que se permiten ser ENTEROS CUALESQUIERA (YA NO LOS MÍNIMOS).



Construcción de Ewald



- 1) Trazamos una esfera de radio $2\pi/\lambda = |\mathbf{k}|$ (Esfera de Ewald)
- 2) El haz incidente se supone en la dirección del diámetro horizontal
- 3) Tomamos un punto de la red recíproca y lo colocamos en el extremo derecho del diámetro
- 4) Representamos los puntos de la red recíproca.
- 5) Giramos el cristal (y la red recíproca con él) hasta que un punto -de coordenadas (h,k,l) - toque la esfera de Ewald. Entonces aparece haz difractado en la dirección de \mathbf{k}' (ver figura)

Es fácil comprobar que esta construcción geométrica equivale a la ley de Bragg

Otra forma importante de verlo:

Se producen ondas difractadas cuando la diferencia de vector de onda difractada - incidente coincide con un vector entero de la red recíproca:

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

Si en la definición de red recíproca no se han puesto los factores 2π la esfera de Ewald debe ser de radio $1/\lambda$ y $\Delta\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{G}$.

Intensidad difractada

Hemos visto:

$$F = V_{cristal} n_G = V_{cristal} F_{hkl} = cte \cdot \int_{Vcelda} n(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} dV = cte \cdot \int_{Vcelda} n(\mathbf{r}) e^{i2\pi(hx+ky+lz)} dV$$

La intensidad de la reflexión hkl es proporcional al cuadrado de la amplitud:

$$I_{hkl} = fsL(\theta)p(\theta)|F_{hkl}|^2$$

$$p(\theta) = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)$$

$L(\theta)$ = factor de Lorentz (tiempo relativo de exposición para cada reflexión)

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_{atomos}} n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \Rightarrow F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N_{atomos}} \int_{Vcelda} n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{i2\pi(hx+ky+lz)} dV = \sum_{j=1}^{N_{atomos}} e^{i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)} \int_{Vcelda} n_j(\boldsymbol{\rho}) e^{i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\rho}} dV = \sum_{j=1}^{N_{atomos}} f_j(\mathbf{G}) e^{i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)}$$

Determinación de la estructura cristalina: obtener x,y,z para todos los átomos:

Solución:

a) se mide el mayor número posible (típicamente de 1000 a 5000 reflexiones de Bragg) de intensidades difractadas, es decir $|F_{hkl}|^2$ para muchos h,k,l.

b) Se buscan las coordenadas x, y, z de todos los átomos que produzcan el mejor ajuste posible entre las Intensidades observadas y las calculadas mediante la expresión anterior. En total típicamente hay del orden de 50 a 100 parámetros a determinar, incluyendo el factor de escala.

c) La diferencia relativa media entre las intensidades observadas y calculadas es

Si la estructura es correcta $R_I < 0.1$, pero frecuentemente $R_I < 0.05$

$$R_I = \sum_{h,k,l} \frac{\left| |F_{hkl}^{obs}|^2 - |F_{hkl}^{calc}|^2 \right|}{|F_{hkl}^{obs}|^2}$$

El factor térmico o de Debye-Waller (Kittel. Ap A)

Los átomos se mueven alrededor de su posición de equilibrio r_j ;

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_j + \mathbf{u}(t)$$

$$F_{hkl} = \left\langle \sum_{j=1}^{N_{at}} f_j(\mathbf{G}) e^{i2\pi\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \right\rangle = \left\langle \sum_{j=1}^{N_{at}} f_j(\mathbf{G}) e^{i2\pi\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}_j + \mathbf{u}_j)} \right\rangle = \sum_{j=1}^{N_{at}} f_j(\mathbf{G}) e^{i2\pi\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j} \langle e^{i2\pi\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}_j} \rangle$$

$$\langle e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}_j} \rangle = \left\langle 1 + i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}_j + \frac{1}{2!}(i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}_j)^2 + \frac{1}{3!}(i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}_j)^3 + \dots \right\rangle = 1 + i\mathbf{G}\cdot\langle\mathbf{u}_j\rangle - \frac{1}{2}\langle(\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}_j)^2\rangle + \dots$$

$$\langle \cos^2 \varepsilon \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \cos^2 \varepsilon \sin \varepsilon d\varepsilon = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 t^2 dt = \frac{1}{3}$$

Pero $\langle \mathbf{u}_j \rangle$

$$\text{y } \langle (\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}_j)^2 \rangle = \langle G^2 u_j^2 \cos^2 \varepsilon \rangle = G^2 \langle u_j^2 \rangle \langle \cos^2 \varepsilon \rangle = \frac{1}{3} G^2 \langle u_j^2 \rangle$$

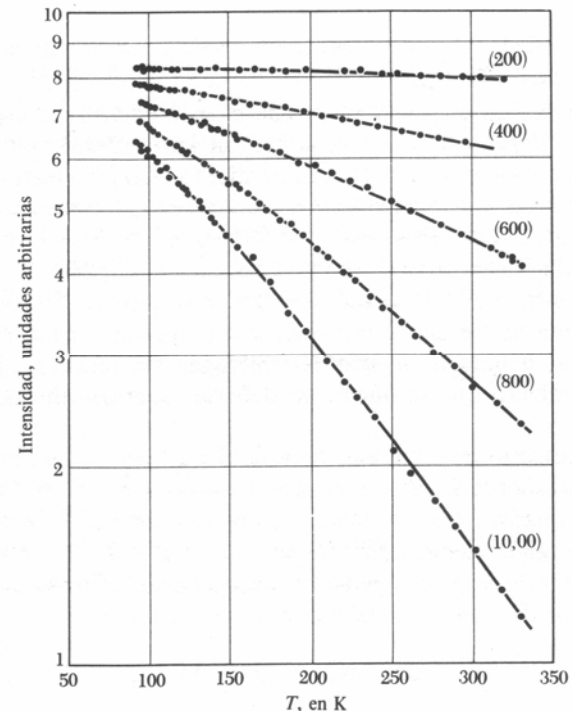
$$F_{hkl} \cong \sum_{j=1}^{N_{at}} f_j(\mathbf{G}) e^{i2\pi\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j} \left(1 - \frac{1}{6} \langle u_j^2 \rangle G^2 + \dots \right) = \sum_{j=1}^{N_{at}} f_j(\mathbf{G}) e^{i2\pi\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j} e^{-\frac{1}{3} \langle u_j^2 \rangle G^2} \cong \sum_{j=1}^{N_{at}} f_j(\mathbf{G}) e^{-8\pi^2 \langle u^2 \rangle \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} e^{i2\pi\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j} = \sum_{j=1}^{N_{at}} f_j(\mathbf{G}) e^{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} e^{i2\pi\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j}$$

Resultado relevante: si $\langle u_j^2 \rangle$ es la distancia cuadrática media del átomo j con respecto a su posición de equilibrio entonces: $B_j = 8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle$

Se mide $B_j(\text{difracción}) \Rightarrow$ obtenemos $\langle u_j^2 \rangle$

Oscilador armónico clásico:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} m \omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow \langle u^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m\omega^2}$$



Difracción de neutrones

Neutrones térmicos

Atraviesan la materia

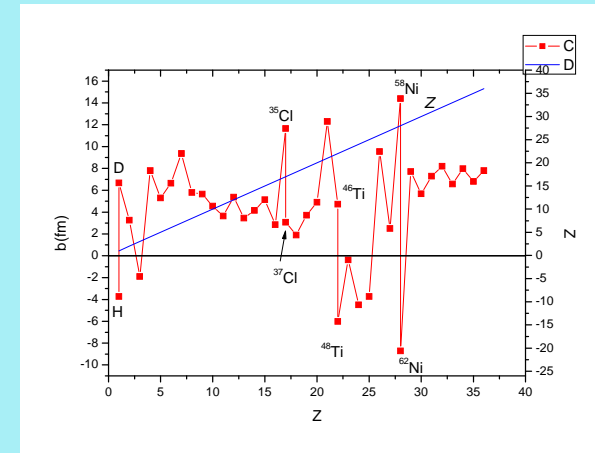
$$\frac{3}{2}k_B T = \frac{1}{2}M_n \langle v^2 \rangle \Rightarrow \langle p_n \rangle = M_n \langle |v| \rangle = \sqrt{3M_n k_B T};$$

$$\lambda = \frac{2\pi}{|k|} = \frac{2\pi\hbar}{|p_n|} = \frac{h}{\sqrt{3M_n k_B T}} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{\sqrt{3 \times 1.675 \times 10^{-27} \text{ kg} \times 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 300 \text{ K}}} = 1.45 \times 10^{-10} \text{ m} = 1.45 \text{ \AA}$$

Interaccionan **con los núcleos** (int fuerte) $R \ll \lambda$ Amplitud de dispersión por un núcleo:

$$f(\Delta k) \rightarrow b = cte \approx 10^{-15} \text{ m} \approx \text{alcance de la interacción fuerte}$$

- * b es del mismo orden de magnitud para todos los núcleos: es grande para elementos ligeros (H, D)
- * b varía con los isótopos de un mismo elemento
- * b puede ser negativo
- * b varía mucho de un elemento al siguiente (permite distinguirlos)
- * La amplitud difractada no decae con el ángulo (excepto por los factores térmicos y de Lorentz)



Comparación de la amplitud de scattering de neutrones y RX

Los neutrones interaccionan también con los **momentos magnéticos de los electrones desapareados**:

La interacción depende de la dirección de los momentos:

Se puede determinar esa dirección

$$\frac{\mu_0}{4\pi} \left(3 \frac{(m_n \cdot r)(m_e \cdot r)}{r^5} - \frac{m_n \cdot m_e}{r^3} \right)$$

Desventajas: * Los neutrones son caros y no se pueden guardar (se desintegran en 12 min)

* Se necesita un reactor nuclear para tener una fuente de neutrones.

* La irradiación accidental por neutrones es 10 veces más dañina que por rayos X. Se requieren cuidadosas medidas de radioprotección.

Difracción de electrones

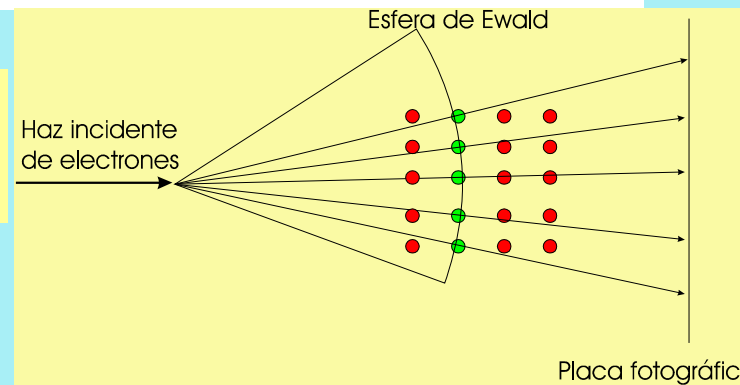
Electrones producidos por un filamento y acelerados mediante un voltaje de 100 kV

$$U = eV = \frac{1}{2} M_e v^2 = \frac{p_e^2}{2M_e} \Rightarrow p_e = \sqrt{2M_e eV};$$

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|} = \frac{2\pi\hbar}{|\mathbf{p}_n|} = \frac{h}{\sqrt{2M_e eV}} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{\sqrt{2 \times 9.1096 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 100 \times 10^3 \text{ V}}} = 3.9 \times 10^{-12} \text{ m} = 0.039 \text{ \AA} \ll d_{hkl}$$

Esfera de Ewald muy grande:

en la foto aparecen puntos de una sección plana de la red recíproca



- * Los electrones interactúan muy fuertemente con el potencial eléctrico atómico: se ven reflexiones de Bragg muy débiles en RX
- * Sufren gran absorción: cristales muy pequeños (de micras de espesor)
- * Es difícil efectuar cálculos cuantitativos de la estructura
- * Es necesario que la muestra sea conductora

