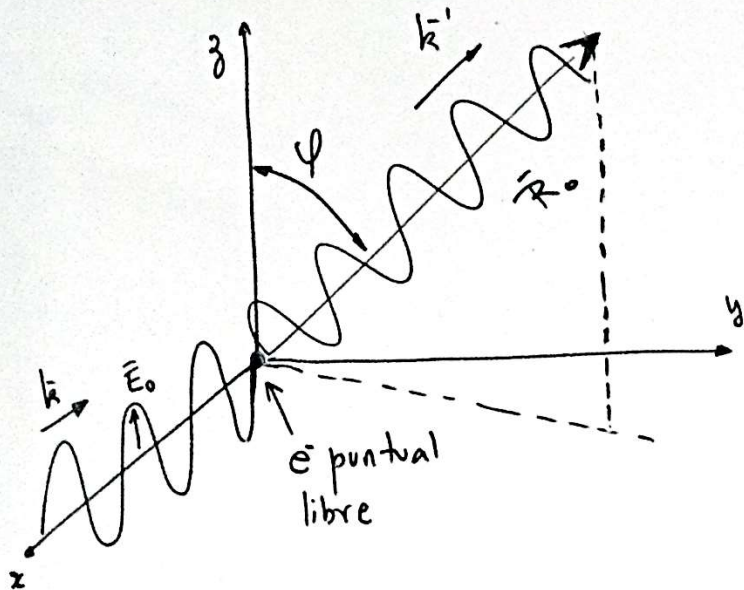


## Difracción de Rayos-X por Cristales

### 1) Difracción de Rayos-X por un electrón libre



Supongamos una onda electromagnética polarizada que incide y afecta un electrón, y lo aproximamos como libre.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$$

$\vec{k}$ : vector de onda incidente

al campo eléctrico actúa sobre el  $\vec{e}$  y lo hace oscilar.

$$\vec{a} = \frac{\vec{F}}{m_e} = \frac{e\vec{E}_0}{m_e} e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$$

la radiación emitida por el  $\vec{e}$  tiene la misma longitud de onda que la radiación incidente y la magnitud del campo eléctrico detectado por un observador en un punto  $\vec{R}_0$  es,

$$E_T^e(\vec{R}_0) = \frac{1}{R_0} [(\vec{E}_0 \times \vec{n}) \times \vec{n}] \left(\frac{e^2}{mc^2}\right) e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{R}_0)}$$

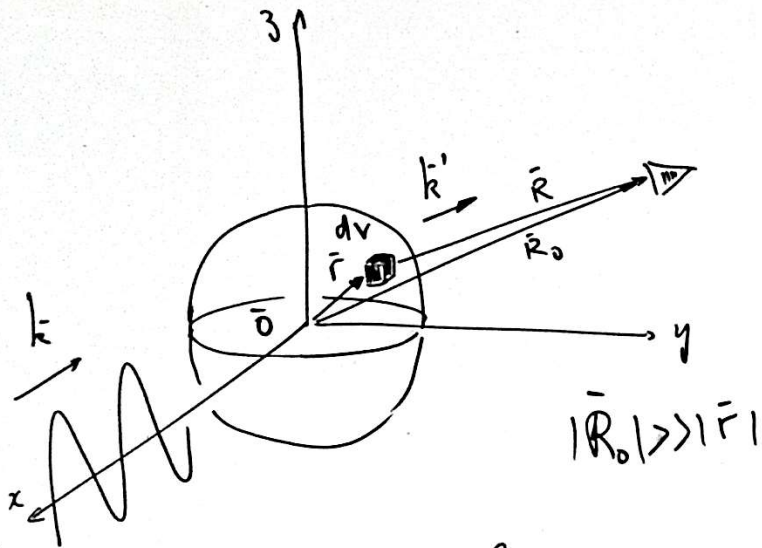
factor relacionado con la polarización de la onda incidente y el cambio de fase

$$|\vec{E}_0| \sin \psi$$

fase de la onda plana en  $\vec{R}_0$

Suponemos ahora que el  $\bar{e}$  no está localizado, sino que está distribuido en el espacio. Según la probabilidad que determina una función de onda,

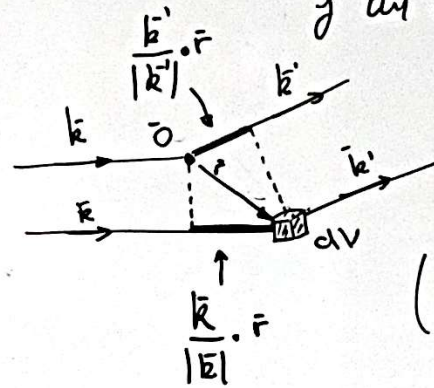
$$P(\vec{r}) = |\Psi_e(\vec{r})|^2 \quad (\text{e}/\text{Å}^3)$$



En este caso cada  $dv$  funciona como un centro emisor de radiación, de ondas esféricas. Usando la relación del campo eléctrico dispersado para un  $\bar{e}$  puntual, tenemos

$$d\bar{E}_T = \bar{E}_T e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} |\Psi(\vec{r})|^2 dv$$

← término asociado a la diferencia de camino entre el haz emitido por  $dv$  y un  $\bar{e}$  puntual en el origen.



la diferencia de camino resulta de,

$$\left(\frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} - \frac{\vec{k}'}{|\vec{k}'|}\right) \cdot \vec{r} = \Delta c$$

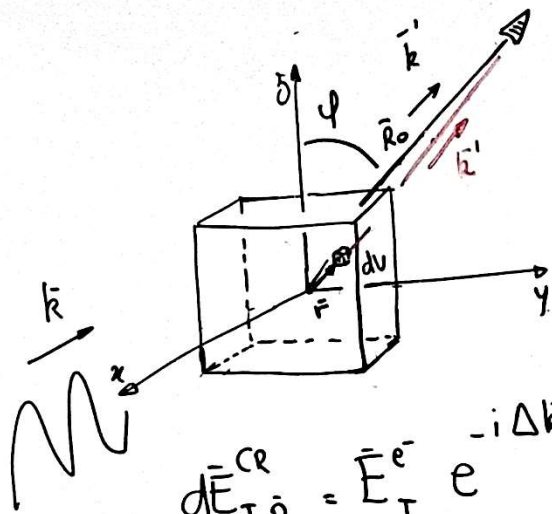
Como  $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$  y  $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$

$$\Delta c = -\frac{\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}}{|\vec{k}|} \Rightarrow$$

$$|\vec{k}| \Delta c = 2\pi \frac{\Delta c}{\lambda} = -(\Delta\vec{k} \cdot \vec{r})$$

## DISPERSIÓN DE RAYOS-X EN UN CRISTAL

Veamos como sería la dispersión de rayos-x en un cristal donde tenemos un arreglo de átomos numeroso.



$$d\vec{E}_{T, \vec{r}_0}^{CR} = \vec{E}_T^e e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}} \rho(\vec{r}) dv$$

En este caso tenemos que integrar en todo el cristal.

$$\vec{E}_{T, \vec{r}_0}^{CR} = \vec{E}_T^e \iiint_{V_{CR}} \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

## Densidad electrónica en un cristal

Para analizar que sucede en un cristal, necesitamos conocer  $\rho(\vec{r})$  para ese cristal.

Dada la periodicidad de la red cristalina esta función  $\rho(\vec{r})$ , que describe la densidad electrónica en el cristal, también es periódica, y es posible representarla mediante un desarrollo en series de Fourier 3D.

La unidad periódica que se repite está definida por tres vectores  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  y  $\vec{a}_3$  que definen la celda unidad, luego:

$$\rho(x, y, z) = \sum_{n_1, n_2, n_3} C_{n_1, n_2, n_3} e^{i\left(\frac{2\pi n_1 x}{a_1} + \frac{2\pi n_2 y}{a_2} + \frac{2\pi n_3 z}{a_3}\right)}$$

donde  $x, y, z$  están en Å y recorre el cristal

para que  $\rho(\vec{r})$  sea real  $C_{n_1, n_2, n_3} = C_{-n_1, -n_2, -n_3}$

Ahora llamamos

$$x = \frac{x}{a_1} \quad y = \frac{y}{a_2} \quad z = \frac{z}{a_3}$$

$$f(x, y, z) = \sum_{n_1, n_2, n_3} C_{n_1, n_2, n_3} e^{i(2\pi n_1 x + 2\pi n_2 y + 2\pi n_3 z)}$$

si recordamos que,

$$\vec{G} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3 \quad \text{y que}$$

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

podemos escribir  $f(\vec{r})$  de la siguiente manera

$$f(x, y, z) = \sum_{n_1, n_2, n_3} C_{n_1, n_2, n_3} e^{i(n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3) \cdot (x \vec{a}_1 + y \vec{a}_2 + z \vec{a}_3)}$$

Recordemos que  $x, y, z$  son fracciones del parámetro de red, aunque esta fracción puede ser mayor a 1.

$$\text{Luego } f(x, y, z) = \sum_{n_1, n_2, n_3} C_{n_1, n_2, n_3} e^{i \vec{G} \cdot \vec{r}}$$

o de manera más compacta,

$$f(x, y, z) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i \vec{G} \cdot \vec{r}} \quad \vec{G} \in \text{RR}$$

podemos reemplazar en el campo eléctrico,

$$\vec{E}_{T, \vec{R}_0}^{CR} = \vec{E}_T e^{i \vec{G} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} \iiint_{V_{CR}} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

Veamos en que dirección de  $\vec{k}'$  podemos tener un máximo de intensidad.

Primer caso:  $\vec{G} \neq \vec{k}' - \vec{k}$

Recordemos que  $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda}$  (dispersión elástica)

por otro lado  $|\vec{G}| = \frac{2\pi}{d_{\vec{G}}}$  donde  $d_{\vec{G}}$

es la distancia entre planos a los que  $\vec{G}$  es  $\perp$

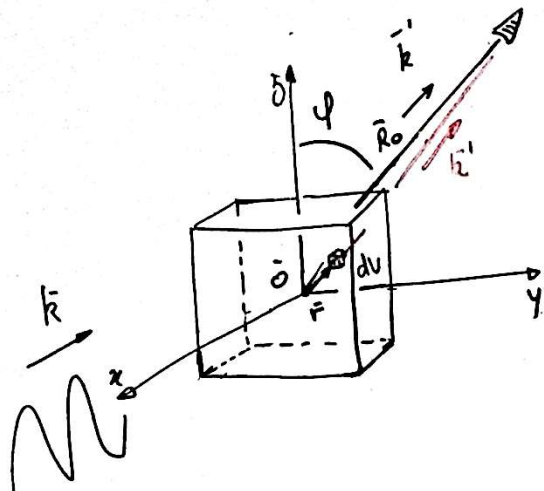
Es decir que

$$\iiint_{V_{CR}} e^{i(\vec{G} + \vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad \text{es una integral}$$

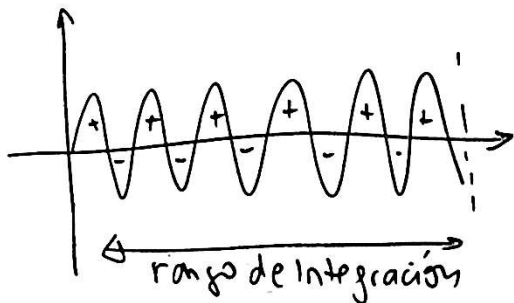
de funciones seno y coseno cuyo  $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$

# DISPERSIÓN DE RAYOS-X EN UN CRISTAL

$|\vec{r}|$  corresponde a las dimensiones del cristal, del orden del  $1\text{mm} \approx 10^7 \text{ \AA}$



Es decir que estamos integrando una función que oscila con un periodo muy pequeño en una dimensión grande.



Luego tenemos que,

$$\iiint_{V_{cr}} e^{i(\vec{G} - \vec{k} + \vec{k}') \cdot \vec{r}} d\vec{r} \approx 0$$

Cuando  $\vec{G} \neq \vec{k}' - \vec{k} = \Delta \vec{k}$

Segundo caso:  $\vec{G} = \vec{k}' - \vec{k}$

$$\iiint_{V_{cr}} \underbrace{e^{i[\vec{G} + (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}]}_1}_{1} d\vec{r} = \iiint_{V_{cr}} d\vec{r} = V_{cr}$$

Esta condición se la conoce como condición de Laue

$$\boxed{\vec{G} = \vec{k}' - \vec{k}}$$

e indica las direcciones ( $\vec{k}'$ ) donde vamos a encontrar un máximo de intensidad debido a la difracción de los Rayos-X.

## DISPERSION DE RAYOS-X EN UN CRISTAL

Luego en la sumatoria que describe el campo eléctrico en una dirección  $\vec{k}'$ ,

$$\vec{E}_T^{cr}(\vec{R}_0) = \vec{E}_T^e \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} \iiint_{V_{cr}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

Solo sobrevive el término correspondiente a  $\vec{G}$  /  $\boxed{\vec{G} = \vec{k}' - \vec{k}}$  Condición de Laue

$$\vec{E}_T^G(\vec{R}_0) = \vec{E}_T^e C_{\vec{G}} V_{cr}$$

En esta condición las celdas están difractando en fase y tienen un máximo cuya intensidad es,

$$\boxed{I_{\vec{G}}^{cr} = |\vec{E}_T^e|^2 |C_{\vec{G}}|^2 V_{cr}^2}$$

Obs 1: Los máximos de difracción tienen lugar en las direcciones  $\vec{k}'$  /  $\vec{G} = \vec{k}' - \vec{k}$ , luego podemos determinar los  $\vec{G}$  de la RR

Luego la localización de los máximos contiene información geométrica de la red cristalina (parámetros de red, ángulos) a través de la relación entre los  $\vec{G}$  y los  $\vec{R}$

Obs 2: Las intensidades de los máximos de difracción nos da información estructural contenida en  $|C_{\vec{G}}|^2$ , es decir los coeficientes del desarrollo en serie de Fourier de  $f(\vec{r})$

Obs 3: No se obtiene información sobre la fase de los coeficientes  $C_{\vec{G}}$ .

Para reconstruir  $f(\vec{r})$  se necesita de  $|C_{\vec{G}}|$  y de la fase  $\phi_{\vec{G}}$ , es decir

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} |C_{\vec{G}}| e^{i\phi_{\vec{G}}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

problema de la fase en cristalografía

## Factor de estructura

Recordemos que,

$$P(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

anteriormente la incognita era  $P(\vec{r})$  que fue determinado mediante el experimento de difracción.

Nos interesa recorrer el camino inverso, cono censo  $P(\vec{r})$  queremos reproducir el difractograma de R-x, calculando los  $C_{\vec{G}}$

dato fue  $I_T = |\vec{E}_T^e|^2 |C_{\vec{G}}|^2 V_{cu}$

Para calcular los  $C_{\vec{G}}$  realizamos la antitransformada de  $P(\vec{r})$ , es decir,

$$\iiint_{C.u.} P(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} \iiint_{C.u.} e^{i(\vec{G}-\vec{K}) \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

$\text{Si } \vec{G} \neq \vec{K}$

$$\iiint_{C.u.} e^{i(\vec{G}-\vec{K}) \cdot \vec{r}} d\vec{r} = V_{cu.} \iiint_0^1 e^{i[(g_1-k_1)2\pi x_1 + (g_2-k_2)2\pi x_2 + \dots + (g_3-k_3)2\pi x_3]} dx_1 dx_2 dx_3 =$$

$$\begin{aligned} \vec{r} &= x_1 \vec{a}_1 + x_2 \vec{a}_2 + x_3 \vec{a}_3 \\ 0 &\leq x_i \leq 1 \\ \vec{G} &= g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3 \\ \vec{K} &= k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3 \end{aligned}$$

Si  $\vec{G} = \vec{K}$

$$\iiint_{C.u.} \underbrace{e^{i(\vec{G}-\vec{K}) \cdot \vec{r}}}_1 d\vec{r} = V_{cu.}$$

Luego para un dado vector de la RR tenemos que

$$\iiint_{C.u.} P(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = C_{\vec{K}} V_{cu.}$$

Observar que  $P(\vec{r})$  es la densidad electrónica dentro de la celda unidad y suma el aporte de todos los átomos del cristal.

## Factor de estructura

La aproximación que usualmente se realiza es descomponer  $\rho(\vec{r})$  como la suma de la parte de cada átomo a  $\rho(\vec{r})$ , es decir,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \rho(\vec{r}-\vec{r}_i) \quad \text{La suma es sobre todos los átomos del cristal.}$$

En esta aproximación dejamos de lado los  $e^-$  de valencia que forman los enlaces covalentes, luego,  $\rho(\vec{r}-\vec{r}_i)$  es la densidad electrónica de un átomo  $i$ -ésimo centrado en  $\vec{r}_i$ .

Entonces,

$$F_{\vec{K}} = V_{\text{c.u.}} C_{\vec{K}} = \iiint_{\text{c.u.}} \underbrace{\sum_{i=1}^N \rho(\vec{r}-\vec{r}_i)}_{\rho(\vec{r})} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} d\tau$$

Es lo que denominamos factor de estructura

Si intercambiamos la  $\int \rightarrow \sum$

y además modificamos el rango de integración desde la c.u.  $\rightarrow$  Vatómico podemos escribir,

$$F_{\vec{K}} = \sum_{i=1}^n \left( \iiint_{\text{Vat}} \rho_i(\vec{r}-\vec{r}_i) e^{-i\vec{K}\cdot(\vec{r}-\vec{r}_i)} d\tau \right) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_i}$$

donde  $n$  recorre los átomos de la base. Observar que además multiplicamos por uno,

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_i} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_i} = 1$$

la integral,

$$\iiint_{\text{Vat}} \rho_i(\vec{r}-\vec{r}_i) e^{-i\vec{K}\cdot(\vec{r}-\vec{r}_i)} d\tau = f_i(\vec{K})$$

factor de forma atómico del átomo  $i$ -ésimo.

$$\Rightarrow F_{\vec{K}} = \sum_{i=1}^n f_i(\vec{K}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_i}$$



## Factor de forma atómico

$$f_i(\bar{K}) = \int_{Vat} \rho_i(\bar{r} - \bar{r}_i) e^{-i\bar{K} \cdot (\bar{r} - \bar{r}_i)} d(\bar{r} - \bar{r}_i)^3$$

En la gráfica se ve como varía el factor de forma atómico de los distintos átomos (cambia el número de electrones) en función del ángulo  $\theta$ .

## Factor de estructura

$$F_{\bar{K}} = \sum_{i=1}^n f_i(\bar{K}) e^{-i\bar{K} \cdot \bar{r}_i}$$

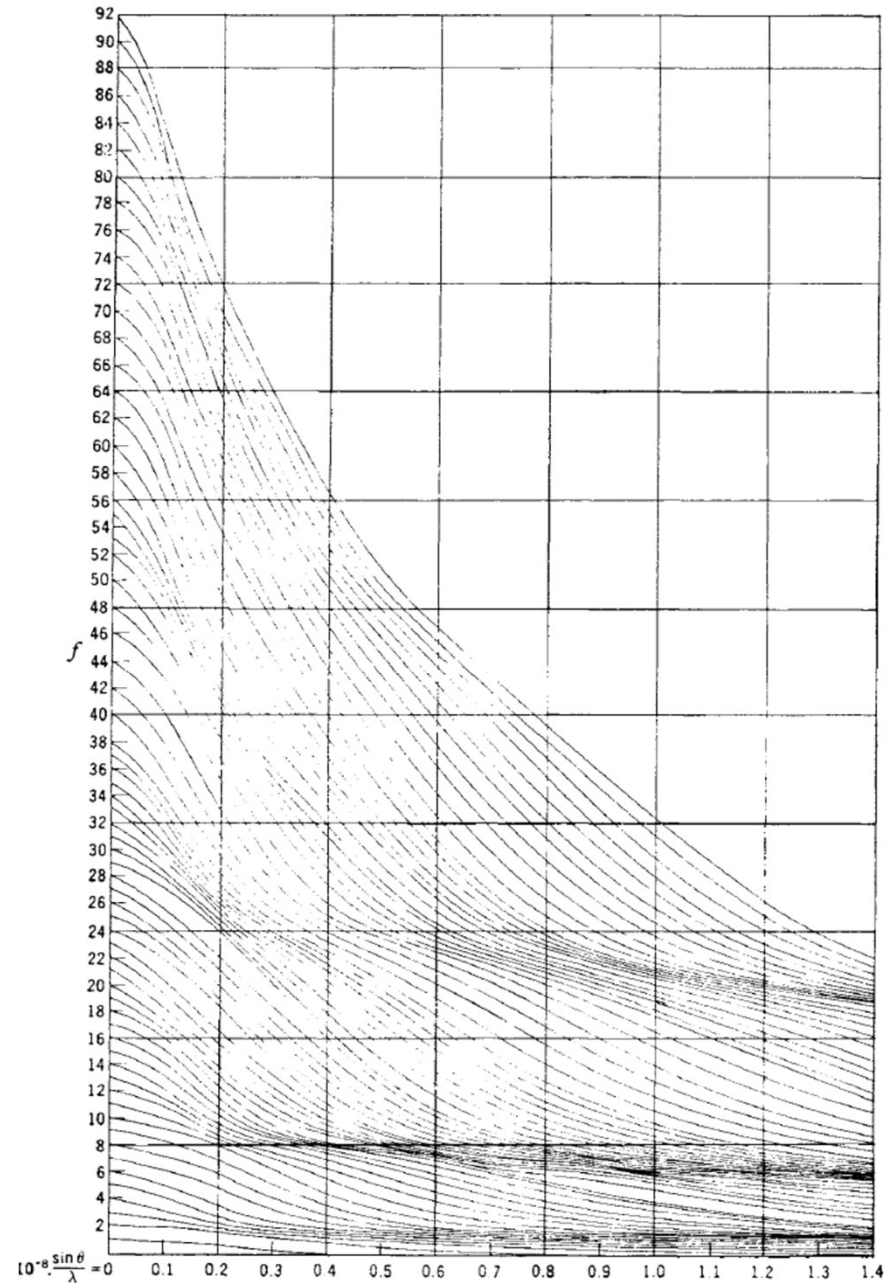


fig. 1.2 The X-ray atomic scattering factor,  $f$ , shown as a function of  $(\sin \theta)/\lambda$  for neutral atoms. The numbers along the ordinate are the atomic numbers,  $Z$ . (From Buerger 1942.)

Cálculo de  $F_{\vec{K}}$  para una estructura cristalina BCC

Tomamos como celda de referencia la celda unidad cúbica de lado "a".

En este caso la base es,

un átomo en  $(0, 0, 0)$

un átomo en  $(a/2, a/2, a/2)$

y la RB es simple cúbica.

Es decir  $\vec{a}_1 = a(1, 0, 0)$

$\vec{a}_2 = a(0, 1, 0)$

$\vec{a}_3 = a(0, 0, 1)$

$\Rightarrow$  que la base de la red recíproca resulta,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(0, 1, 0)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 1)$$

Para calcular el factor de estructura,

$$F_{\vec{K}} = \sum_{i=1}^n f_i(\vec{K}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_i}$$

en nuestro caso

$$F_{\vec{K}} = f_{at}(\vec{K}) + f_{at}(\vec{K}) e^{-i(h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot \frac{1}{2}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)}$$

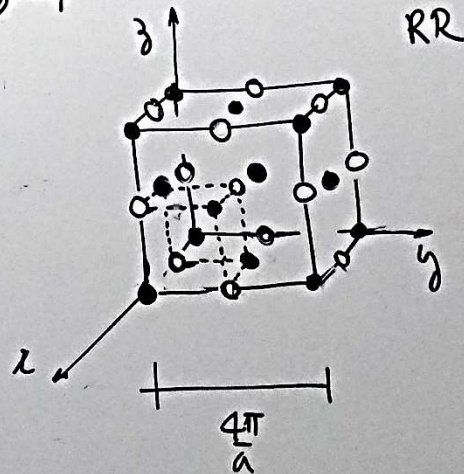
$$= f_{at}(\vec{K}) \left( 1 + e^{-i\frac{2\pi}{2}(h+k+l)} \right)$$

$$F_{\vec{K}} = f_{at}(\vec{K}) (1 + (-1)^{h+k+l})$$

Si  $h+k+l$  es par  $\Rightarrow F_{\vec{K}} = 2 f_{at}(\vec{K})$

Si  $h+k+l$  es impar  $\Rightarrow F_{\vec{K}} = 0$

Si graficamos los máximos de la RR,



● máximos  $\neq 0$

○  $F_{\vec{K}} = 0$

#### Problema Propuesto 4.

Considerar una Red de Bravais tetragonal primitiva.

- Determinar los vectores  $\mathbf{b}_i$  de la Red recíproca.
- Demostrar que para una dada familia de planos, la distancia entre planos  $d_{hkl}$  viene dada por la ecuación:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a_2^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

#### Problema propuesto 5.

- Describir la estructura del diamante como una RB simple cúbica de parámetro de red  $a$  con una base de 8 átomos.
- Calcular el factor de estructura  $F_{\mathbf{G}}$  del diamante. Encontrar los vectores  $\mathbf{G}$  donde  $F_{\mathbf{G}}$  se anula. Mostrar que  $F_{\mathbf{G}} \neq 0$  si  $h+k+l = 4n$ , donde todos los índices son pares y  $n$  cualquier entero, o todos los índices son impares.

