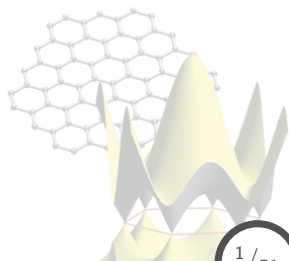


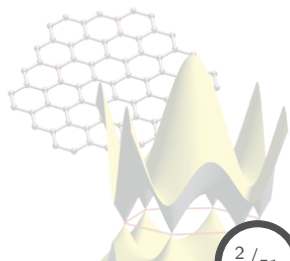
## 5. Estructura cristalina



# Contenido: Tema 05

## 5. Estructura cristalina

- 5.1 Arreglo periódico de átomos: bases, estructuras cristalinas, celda primitiva
- 5.2 Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller
- 5.3 Red recíproca: difracción de rayos X, ley de Bragg, amplitud de la onda dispersada
- 5.4 Zonas de Brillouin
- 5.5 Análisis de Fourier de la base y factores de estructura



# Contenido: Tema 05

## 5. Estructura cristalina

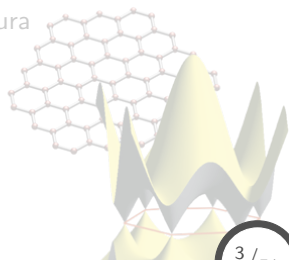
### 5.1 Arreglo periódico de átomos: bases, estructuras cristalinas, celda primitiva

### 5.2 Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller

### 5.3 Red recíproca: difracción de rayos X, ley de Bragg, amplitud de la onda dispersada

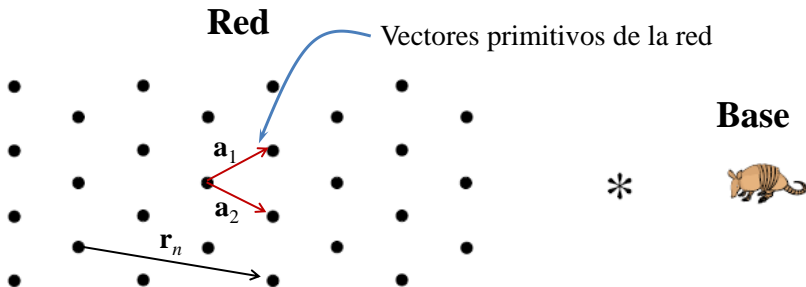
### 5.4 Zonas de Brillouin

### 5.5 Análisis de Fourier de la base y factores de estructura



# Arreglo periódico de átomos

Fundamentos: red y bases



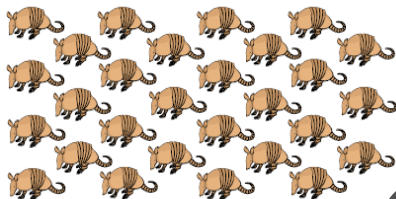
## Vectores de la red

$$\mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 \quad 2D$$

$$\mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad 3D$$

en donde  $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$ .

red + base = cristal periódico

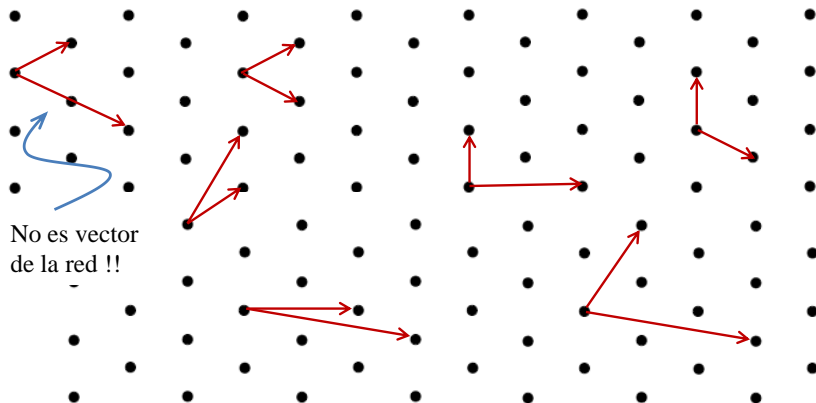


# Arreglo periódico de átomos

## Vectores primitivos de la red

La selección de los **vectores primitivos de la red** no es única, sin embargo ésta debe cumplir con la definición del **vector de la red**,

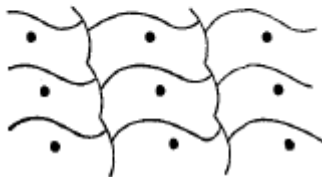
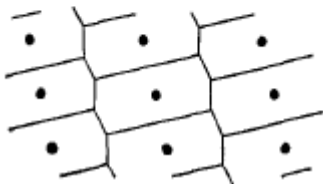
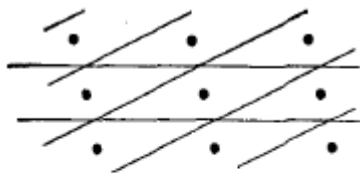
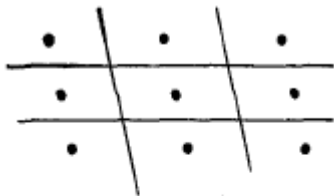
$$\mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad \forall \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}.$$



# Arreglo periódico de átomos

## Celda unitaria

La **celda unitaria**<sup>1</sup> llenará todo el espacio por medio de repeticiones de determinadas operaciones de traslación.



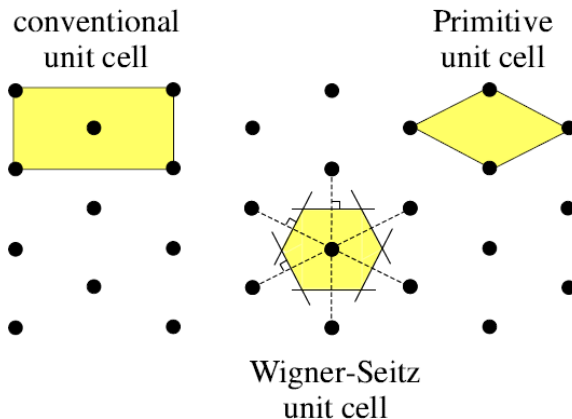
Siendo que la elección de la celda unitaria **no** es única.

<sup>1</sup>Definida en términos de los **vectores de la red**.

# Arreglo periódico de átomos

## Celda primitiva

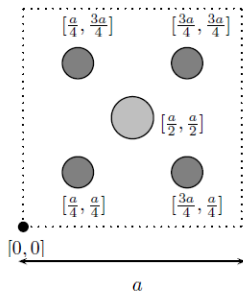
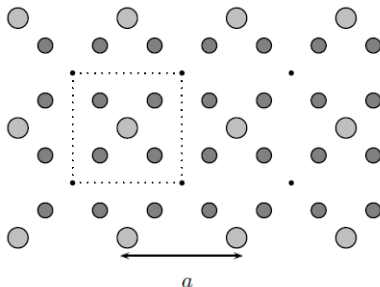
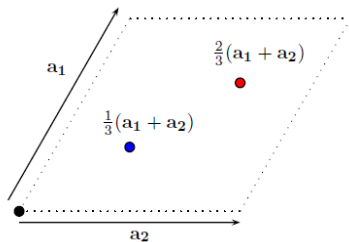
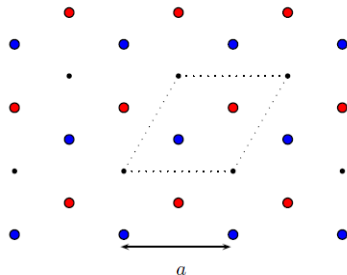
La **celda primitiva (unitaria)** es la celda de menor volumen en el cristal, y siempre contendrá sólo un **punto de la red**.



La base asociada a una **celda primitiva** se le conoce como **base primitiva** y es la que contiene **menos** átomos que cualquier otra.

# Arreglo periódico de átomos

Base: ejemplos

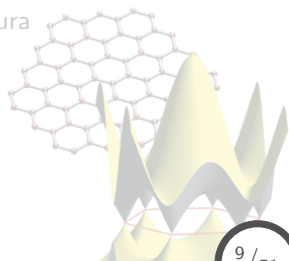




# Contenido: Tema 05

## 5. Estructura cristalina

- 5.1 Arreglo periódico de átomos: bases, estructuras cristalinas, celda primitiva
- 5.2 Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller**
- 5.3 Red recíproca: difracción de rayos X, ley de Bragg, amplitud de la onda dispersada
- 5.4 Zonas de Brillouin
- 5.5 Análisis de Fourier de la base y factores de estructura

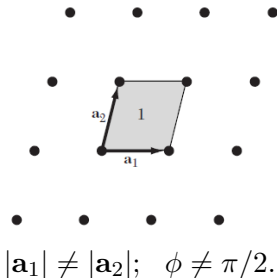


# Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller

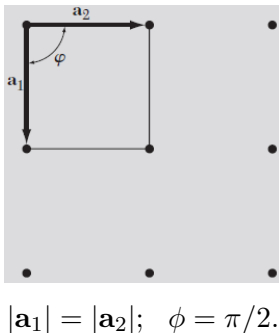
## Redes bidimensionales (2D)

En dos dimensiones existen **cinco redes de Bravais**.

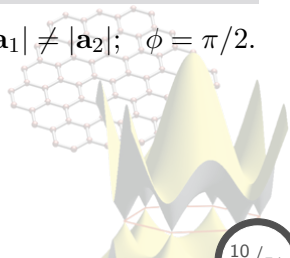
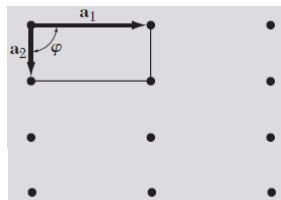
### Red oblicua



### Red cuadrada



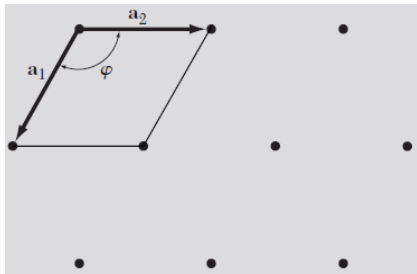
### Red rectangular



# Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller

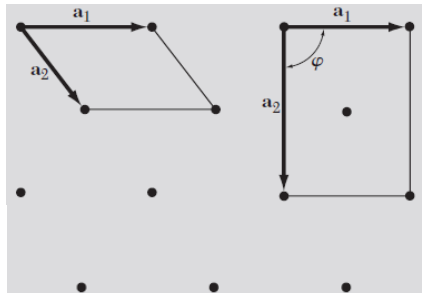
## Redes bidimensionales (2D)

### Red hexagonal



$$|\mathbf{a}_1| \neq |\mathbf{a}_2|; \quad \phi = 2\pi/3.$$

### Red rectangular centrada



$$|\mathbf{a}_1| \neq |\mathbf{a}_2|; \quad \phi = \pi/2.$$

# Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller

## Redes de Bravais en 3D

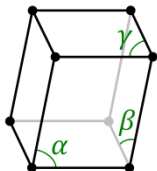
En tres dimensiones, existen **7** sistemas de redes diferentes, con **14** redes de Bravais.

System	Number of lattices	Restrictions on conventional cell axes and angles
Triclinic	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclinic	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Orthorhombic	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cubic	3	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

# Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller

## Redes de Bravais en 3D

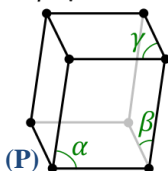
$$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$$



$$a \neq b \neq c$$

Triclinic (P)

$$\alpha \neq 90^\circ$$
$$\beta, \gamma = 90^\circ$$

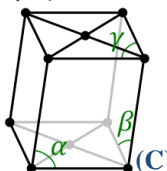


(P)

$$a \neq b \neq c$$

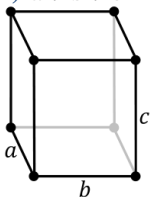
Monoclinic

$$\alpha \neq 90^\circ$$
$$\beta, \gamma = 90^\circ$$

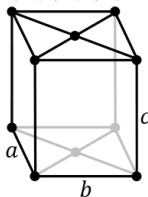


(C)

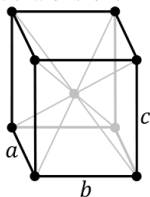
(P)  $a \neq b \neq c$



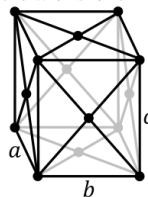
(C)  $a \neq b \neq c$



(I)  $a \neq b \neq c$

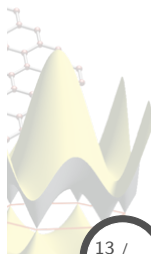


(F)  $a \neq b \neq c$



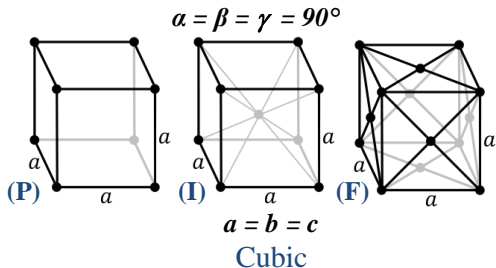
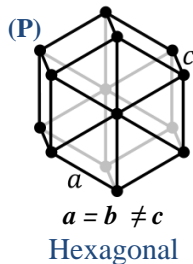
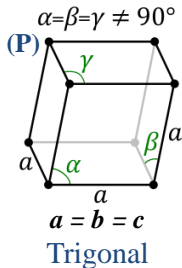
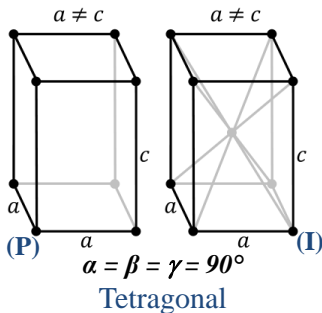
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Orthorhombic



# Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller

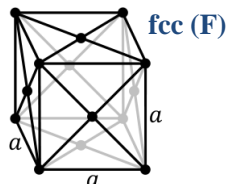
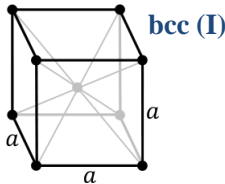
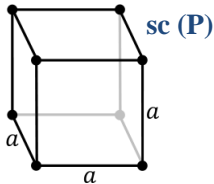
## Redes de Bravais en 3D



# Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller

## Propiedades de redes cúbicas

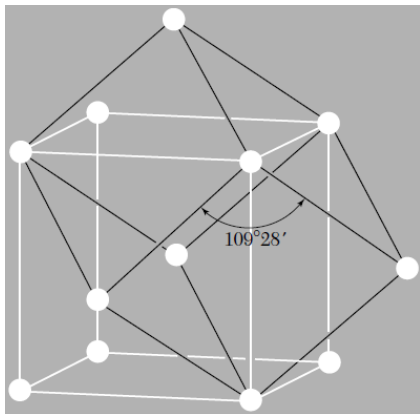
	Simple	Body-centered	Face-centered
Volume, conventional cell	$a^3$	$a^3$	$a^3$
Lattice points per cell	1	2	4
Volume, primitive cell	$a^3$	$\frac{1}{2}a^3$	$\frac{1}{4}a^3$
Lattice points per unit volume	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
Number of nearest neighbors	6	8	12
Nearest-neighbor distance	$a$	$3^{1/2}a/2 = 0.866a$	$a/2^{1/2} = 0.707a$
Number of second neighbors	12	6	6
Second neighbor distance	$2^{1/2}a$	$a$	$a$
Packing fraction <sup>a</sup>	$\frac{1}{6}\pi$ =0.524	$\frac{1}{8}\pi\sqrt{3}$ =0.680	$\frac{1}{8}\pi\sqrt{2}$ =0.740



# Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller

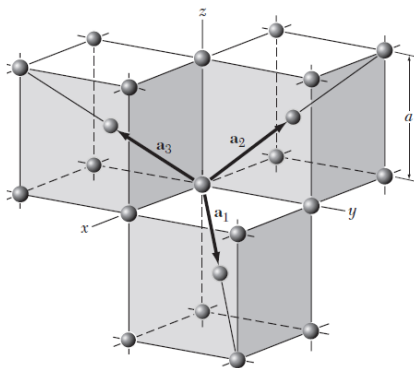
Propiedades de redes cúbicas: bcc

## Celda convencional y primitiva



La arista de la celda primitiva es  $\sqrt{3}a/2$  con un ángulo de  $109^\circ 28'$ .

## Vectores primitivos



$$\mathbf{a}_1 = (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) a/2,$$

$$\mathbf{a}_2 = (-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) a/2,$$

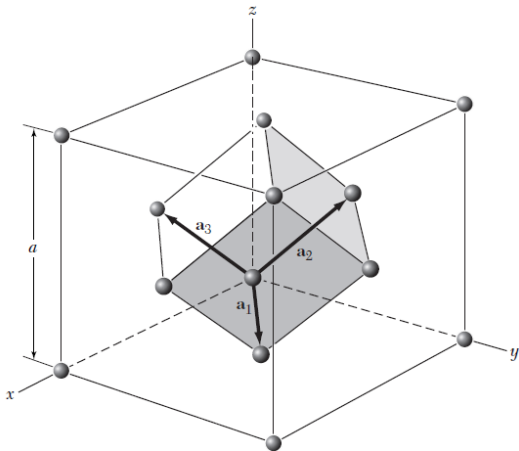
$$\mathbf{a}_3 = (\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) a/2.$$



# Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller

Propiedades de redes cúbicas: fcc

## Celda convencional y primitiva

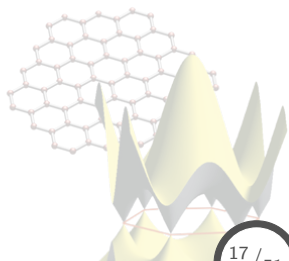


## Vectores primitivos

$$\mathbf{a}_1 = (\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}) a/2,$$

$$\mathbf{a}_2 = (\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}) a/2,$$

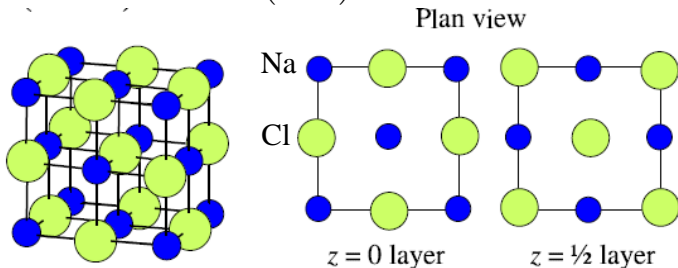
$$\mathbf{a}_3 = (\hat{\mathbf{z}} + \hat{\mathbf{x}}) a/2.$$



# Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller

Estructuras cristalinas comunes: cloruro de sodio (NaCl), B1

La estructura NaCl (B1) es una red **fcc** compuesta por una base de **dos** átomos, Na:  $(000)$  y Cl:  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ .



Existen **cuatro** unidades de la base en la celda unitaria (convencional), cuyas posiciones <sup>2</sup> de los átomos son:

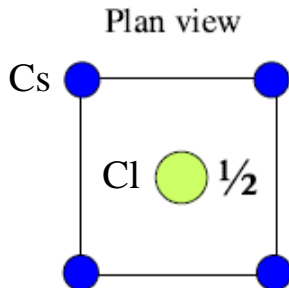
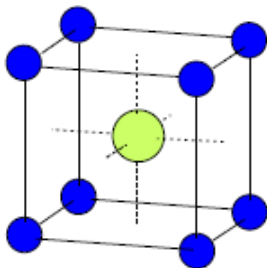
$$\begin{array}{lll} \text{Na :} & (000); & \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right); \quad \left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right); \quad \left(0, \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right). \\ \text{Cl :} & \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right); & \left(00 \frac{1}{2}\right); \quad \left(0 \frac{1}{2} 0\right); \quad \left(\frac{1}{2} 00\right). \end{array}$$

<sup>2</sup>en términos de la celda convencional.

# Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller

Estructuras cristalinas comunes: cloruro de cesio (CsCl), B2

La estructura CsCl (B2) es una red **cúbica simple (sc)** compuesta por una base de **dos** átomos, Cs:  $(000)$  y Cl:  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ .

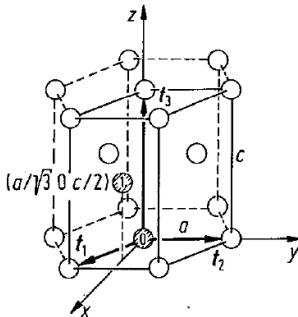
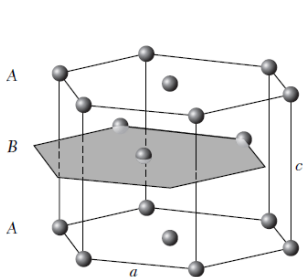


Existe sólo **una** unidad de la base en la celda unitaria (convencional), cuyos átomos tienen las posiciones de una bcc: Cl en el centro, y Cs en las esquinas.

# Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller

## Estructuras cristalinas comunes: hexagonal compacta (hcp)

La estructura hcp es una red primitiva **hexagonal**, compuesta por una base de **dos** átomos.



### Vectores primitivos

$$\mathbf{t}_1 = \left( \sqrt{3}a/2, -a/2, 0 \right);$$

$$\mathbf{t}_2 = (0, a, 0);$$

$$\mathbf{t}_3 = (0, 0, c).$$

### Posiciones de la base

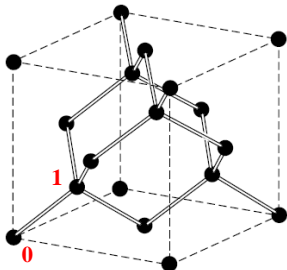
$$\text{atom}_0 = (0, 0, 0)_C = (0, 0, 0)_P;$$

$$\begin{aligned} \text{atom}_1 &= \left( a/\sqrt{3}, 0, c/2 \right)_C \\ &= \left( 2a/3, a/3, c/2 \right)_P. \end{aligned}$$

# Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller

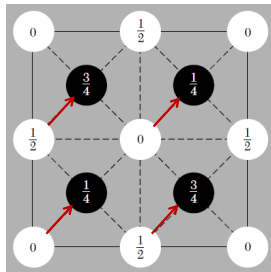
## Estructuras cristalinas comunes: diamante

La estructura **diamante** consta de una red primitiva **fcc**, compuesta por una base de **dos** átomos **idénticos**, por tanto cuenta con **ocho** átomos en la celda.



### Posiciones de la base

$$\begin{aligned}\text{atom}_0 &= (0, 0, 0); \\ \text{atom}_1 &= \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right).\end{aligned}$$



La estructura **diamante** se puede considerar como una **celda fcc doble**, siendo una de ellas desplazada  $(1/4, 1/4, 1/4)$  sobre la diagonal del cuerpo.

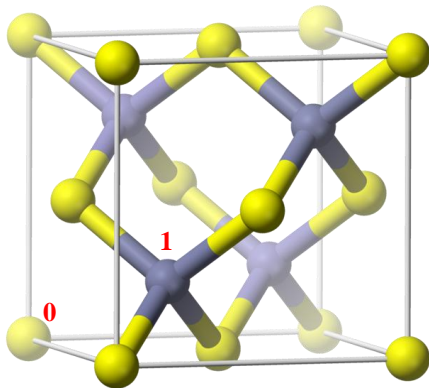
# Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller

## Estructuras cristalinas comunes: zincblenda

- La estructura **zincblenda** (ZnS) es una estructura **diamante**, compuesta por una base de **dos** átomos de **diferente** especie.
- Las coord. de la base son:

$$\text{Zn@0} : (0, 0, 0);$$

$$\text{S@1} : \left( \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right).$$



- La celda convencional es una **cúbica simple** que cuenta con **4** moléculas de ZnS por celda.
- La zincblenda **no** posee **simetría de inversión**.

# Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller

## Estructuras cristalinas y parámetros estructurales de elementos

Table 3 Crystal structures of the elements

The data given are at room temperature for the most common form, or at the stated temperature in deg K. (Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) online).

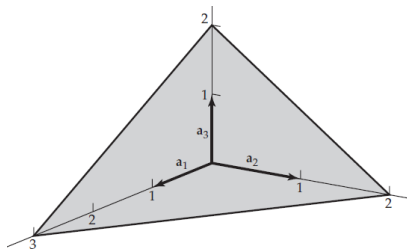
Table 3 Crystal structures of the elements																		He <sup>4</sup> 2K																	
The data given are at room temperature for the most common form, or at the stated temperature in deg K. (Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) online.																		hcp 3.57 5.83																	
H <sup>1</sup> 4K																																			
hcp 3.75 6.12																																			
Li 78K		Be																B		C		N 20K		O		F		Ne 4K							
bcc 3.491		hcp 2.27 3.59																rhomb. 3.567		diamond 5.66 (N <sub>2</sub> )		cubic 5.66 (O <sub>2</sub> )		complex (O <sub>2</sub> )				fcc 4.46							
Na 5K		Mg																Al		Si		P		S		Cl		Ar 4K							
bcc 4.225		hcp 3.21 5.21																fcc 4.05		diamond 5.430		complex		complex		complex (Cl <sub>2</sub> )		fcc 5.31							
K 5K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr 4K	
bcc 5.225		fcc 5.58		hcp 3.31 5.27		hcp 2.95 4.68		bcc 3.03		bcc 2.88		cubic complex		bcc 2.87		hcp 2.51 4.07		fcc 3.52		fcc 3.61		hcp 2.66 4.95		complex		diamond 5.658		rhomb.		hex. chains		complex (Br <sub>2</sub> )		fcc 5.64	
Rb 5K		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn (α)		Sb		Te		I		Xe 4K	
bcc 5.585		fcc 6.08		hcp 3.65 5.73		hcp 3.23 5.15		bcc 3.30		bcc 3.15		hcp 2.74 4.40		hcp 2.71 4.28		fcc 3.80		fcc 3.89		fcc 4.09		hcp 2.98 5.62		tetr. 3.25 4.95		diamond 6.49		rhomb.		hex. chains		complex (I <sub>2</sub> )		fcc 6.13	
Cs 5K		Ba		La		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn	
bcc 6.045		bcc 5.02		hex. 3.77 ABAC		hcp 3.19 5.05		bcc 3.30		bcc 3.16		hcp 2.76 4.46		hcp 2.74 4.32		fcc 3.84		fcc 3.92		fcc 4.08		rhomb.		hcp 3.46 5.52		fcc 4.95		rhomb.		sc 3.34		—		—	
Fr		Ra		Ac																															
—		—		fcc 5.31																															
						Ce		Pr		Nd		Pm		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy		Ho		Er		Tm		Yb		Lu			
						fcc 5.16		hex. 3.67 ABAC		hex. 3.66		—		complex		bcc 4.58		hcp 3.63 5.78		hcp 3.60 5.70		hcp 3.59 5.65		hcp 3.58 5.62		hcp 3.56 5.59		hcp 3.54 5.56		fcc 5.48		hcp 3.50 5.55			
						Th		Pa		U		Np		Pu		Am		Cm		Bk		Cf		Es		Fm		Md		No		Lr			
						fcc 5.08		tetr. 3.92 3.24		complex		complex		complex		hex. 3.64 ABAC		—		—		—		—		—		—		—		—			

# Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller

## Índices de Miller

La orientación de un plano es determinada por los **índices de Miller**, los cuales se obtienen mediante el siguiente procedimiento.

1. Encontrar las intersecciones del plano con los ejes en términos de las **constantes de red**.
2. Tomar los **recíprocos** de los números encontrados. Si la intersección es el **infinito**, entonces el índice es **cero**.
3. Reducirlos a tres enteros con la **misma proporción**.
4. El resultado, encerrado en paréntesis (*hkl*), se le conoce como el **índice del plano**.

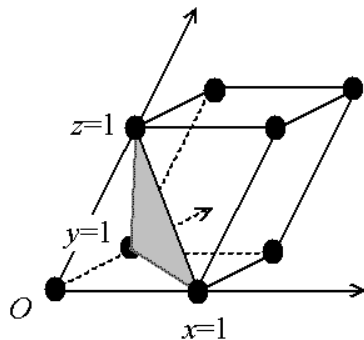


1.  $3a_1, 2a_2, 2a_3 \Rightarrow 3, 2, 2.$
2.  $1/3, 1/2, 1/2.$
3.  $6/3, 6/2, 6/2 \Rightarrow 2, 3, 3.$
4. **(2 3 3).**

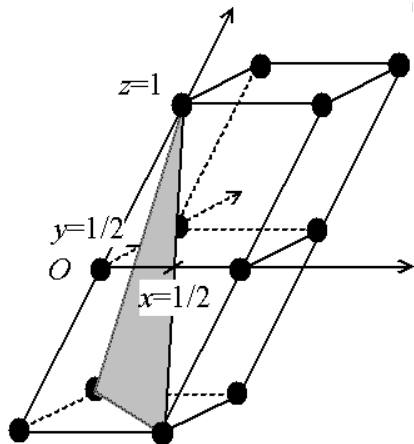


# Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller

## Índices de Miller: ejemplos



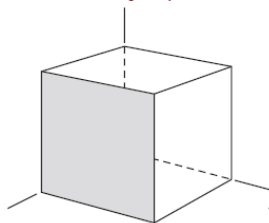
1.  $1\hat{x}, 1\hat{y}, 1\hat{z}$ ;
2. 1, 1, 1;
3. 1, 1, 1;
4.  $(111)$ .



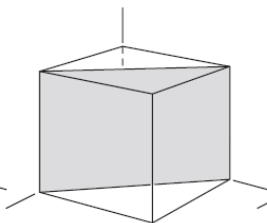
1.  $(1/2)\hat{x}, (1/2)\hat{y}, 1\hat{z}$ ;
2. 2, 2, 1; ... 4.  $(221)$ .

# Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller

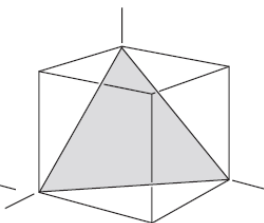
## Índices de Miller: ejemplos



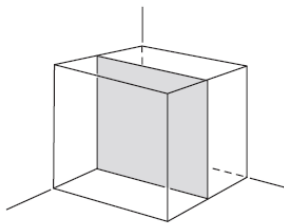
(100)



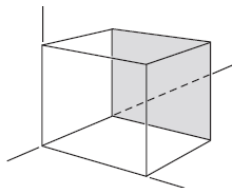
(110)



(111)



(200)



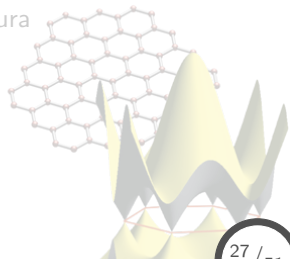
( $\bar{1}00$ )

Si el plano corta un eje en la sección **negativa**, se coloca un guión por encima del índice correspondiente:  $(h \bar{k} l)$ .

# Contenido: Tema 05

## 5. Estructura cristalina

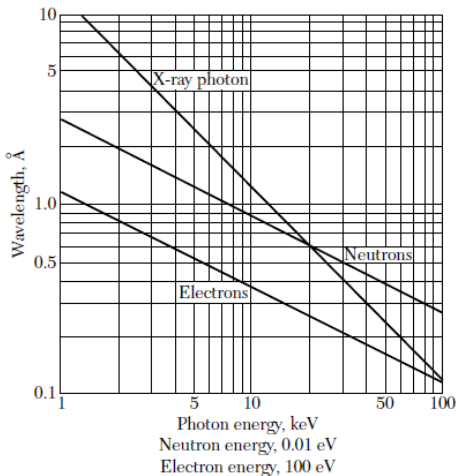
- 5.1 Arreglo periódico de átomos: bases, estructuras cristalinas, celda primitiva
- 5.2 Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller
- 5.3 Red recíproca: difracción de rayos X, ley de Bragg, amplitud de la onda dispersada
- 5.4 Zonas de Brillouin
- 5.5 Análisis de Fourier de la base y factores de estructura



# Red recíproca: difracción de rayos X

## Procesos de difracción: rayos X

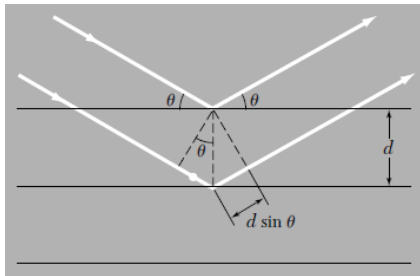
La estructura cristalina se analiza por medio de procesos de **difracción** de fotones, neutrones y/o electrones.



- Rango de valores de parámetro de red: **3.0 – 20.0 Å**.
- Se requiere de una **longitud de onda** similar al parámetro de red, para extraer información del cristal.
- Fuente ideal (parámetros de red pequeños): **neutrones**, con la problemática de baja disponibilidad de fuentes.
- Fuente más adecuada (rango amplio): **rayos X**.

# Red recíproca: difracción de rayos X

## Ley de Bragg



Red formada por planos paralelos separados una distancia  $d$ .

Para que los rayos **difractados** sean observados, se debe tener una interferencia **constructiva** de todos los planos del cristal:

$$\text{dif. de recorrido} = \text{mult. entero de } \lambda \Rightarrow 2d \sin \theta = n\lambda.$$

lo que se conoce como la **ley de Bragg**.

## Consideraciones

- Ondas incidentes son reflejadas **elásticamente** y de manera **especular** ( $\theta_{\text{in}} = \theta_{\text{out}}$ ).
- Los planos que dan origen a la difracción son **paralelos** (formados por los átomos del cristal).
- Cada plano refleja sólo una **pequeña** fracción de radiación.

# Red recíproca: difracción de rayos X

## Ley de Bragg

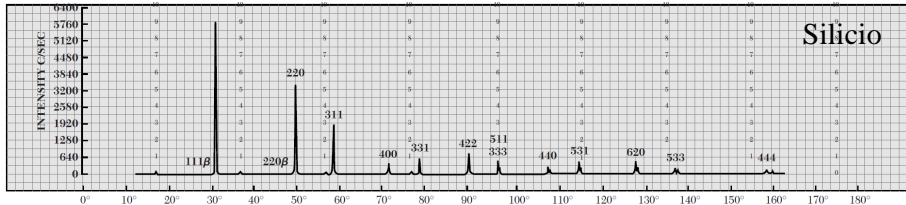
De la **ley de Bragg** observamos:

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

pero:  $\sin \theta \leq 1 \Rightarrow \lambda \leq 2d$ .

es por ello que  $\lambda$  de la fuente debe ser pequeña (comparable al parámetro de red)  $\therefore$  el rayo incidente debe ser **muy energético**.

Sólo determinados valores de  $\theta$  aportan una interferencia **constructiva** de todos los planos, dando una dispersión **intensa**.



Normalmente cada plano refleja de  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  de la radiación incidente, por lo que se necesitan del orden de  $10^3$  a  $10^5$  planos que contribuyan a la formación del haz dispersado.

# Red recíproca: difracción de rayos X

## Amplitud de la onda dispersada

Para determinar la **intensidad** de la dispersión, se debe considerar la influencia de la **base atómica** del cristal, es decir, la distribución espacial de la **densidad electrónica**,  $n(\mathbf{r})$ .

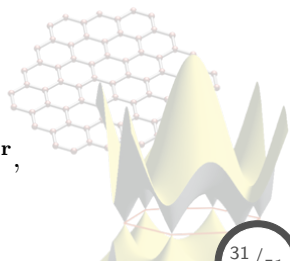
Para un cristal, el vector  $\mathbf{T}$  representa la periodicidad del mismo,

$$\mathbf{T} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3 \quad \forall \quad u_i \in \mathbb{Z} \ \& \ \mathbf{a}_j = \text{vectores base de la red,} \\ \Rightarrow \quad n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r} + \mathbf{T}).$$

Explotando las propiedades de **periodicidad** del sistema, expresamos  $n(\mathbf{r})$  en el espacio de Fourier,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}, \\ \forall \quad n_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V_c} \int_{\text{cell}} dV n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}},$$

en donde  $V_c$  es el volumen del cristal.



# Red recíproca: difracción de rayos X

## Amplitud de la onda dispersada

De la expansión de la **densidad** en el espacio de Fourier, se deben determinar los  $\mathbf{G}$  que hacen invariante  $n(\mathbf{r})$  ante  $\mathbf{T}$ , los cuales son definidos como,

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

en donde los  $\mathbf{b}_i$  son los vectores base de la red **recíproca**, y vienen definidos en términos de los  $\mathbf{a}_j$ 's:

$$\mathbf{b}_i = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_i \cdot (\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k)} \quad \forall \quad \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}.$$

Con esta definición, calculamos la propiedad de periodicidad de  $n(\mathbf{r})$ ,

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

donde:  $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}} = \exp[i(v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3) \cdot (u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3)]$ ,

$$= \exp[i2\pi(v_1 u_1 + v_2 u_2 + v_3 u_3)] = 1.$$

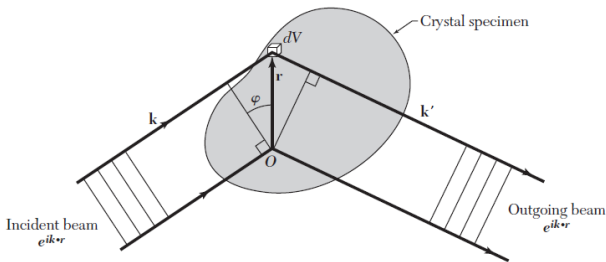


# Red recíproca: difracción de rayos X

Amplitud de la onda dispersada: condiciones de difracción

## Teorema

El set/conjunto de vectores recíprocos de la red ( $\mathbf{G}$ ) determinan los posibles rayos X reflejados.



La diferencia de fase entre el rayo incidente y el reflejado es,

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

en donde  $\mathbf{k}$  representa el vector de onda del rayo incidente, y  $\mathbf{k}'$  el correspondiente al reflejado.

# Red recíproca: difracción de rayos X

## Amplitud de la onda dispersada: condiciones de difracción

La **amplitud** de la onda dispersa por unidad de volumen, se considera proporcional a la concentración local de **carga**  $n(\mathbf{r})$ .

Por tanto, la **amplitud total**  $A$  de la onda dispersada (radiación electromagnética) en dirección  $\mathbf{k}'$  es proporcional a:

$$\begin{aligned} A \propto F &= \int dV n(\mathbf{r}) \exp [i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}] \\ &= \int dV n(\mathbf{r}) \exp [-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] \quad \forall \quad \Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}, \end{aligned}$$

en donde  $F$  se le conoce como la **amplitud de dispersión**, y  $\Delta\mathbf{k}$  como el **vector de dispersión**.

Introduciendo ahora la expresión de  $n(\mathbf{r})$  en el espacio de Fourier,

$$\begin{aligned} F &= \sum_{\mathbf{G}} \int dV n_{\mathbf{G}} \exp [i(\mathbf{G} - \Delta\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}] \quad \forall \quad n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp [i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}], \\ &= n_{\mathbf{G}} V, \quad \text{cuando } \Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}. \end{aligned}$$

# Red recíproca: difracción de rayos X

Amplitud de la onda dispersada: dispersión inelástica

En el caso de **dispersión inelástica**, la energía de los fotones  $\hbar\omega$  se **conserva**:

$$\hbar\omega = \hbar\omega' \rightarrow \hbar c|\mathbf{k}| = \hbar c|\mathbf{k}'| \rightarrow |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|.$$

Ahora, de la condición para que se tenga dispersión, se tiene:

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G} \rightarrow \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{G} = \mathbf{k}' \rightarrow (\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \mathbf{k}',$$

expandiendo:

$$k^2 + 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2 = k'^2 \rightarrow 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2 = 0 \quad \forall \quad k^2 = k'^2,$$

debido a que tanto  $\mathbf{G}$  como  $-\mathbf{G}$  son vectores de la red recíproca, entonces

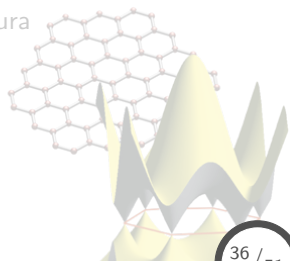
$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2,$$

lo que se conoce como la **condición de difracción**.

# Contenido: Tema 05

## 5. Estructura cristalina

- 5.1 Arreglo periódico de átomos: bases, estructuras cristalinas, celda primitiva
- 5.2 Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller
- 5.3 Red recíproca: difracción de rayos X, ley de Bragg, amplitud de la onda dispersada
- 5.4 Zonas de Brillouin
- 5.5 Análisis de Fourier de la base y factores de estructura



# Zonas de Brillouin

## Condición de difracción y celda recíproca primitiva

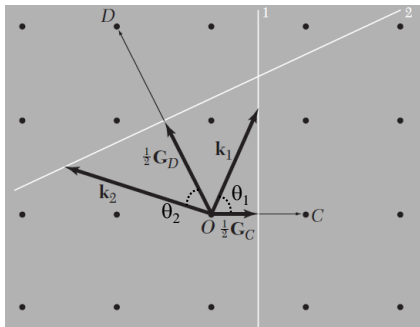
Una **zona de Brillouin** se define como una celda primitiva de Wigner-Seitz (WS) en el espacio recíproco.

De la condición de difracción,

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2 \Rightarrow \mathbf{k} \cdot \left( \frac{\mathbf{G}}{2} \right) = \left( \frac{G}{2} \right)^2,$$

Analizando la constr. para  $\mathbf{k}_1$ ,

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{G}_C/2) &= k_1(G_C/2)\cos\theta_1 \\ \text{pero } \cos\theta_1 &= (G_C/2)/k_1 \\ \Rightarrow \mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{G}_C/2) &= (G_C/2)^2. \end{aligned}$$



Para  $\mathbf{k}_2$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_2 \cdot (\mathbf{G}_D/2) &= k_2(G_D/2)\cos\theta_2 \\ \text{pero } \cos\theta_2 &= (G_D/2)/k_2 \\ \Rightarrow \mathbf{k}_2 \cdot (\mathbf{G}_D/2) &= (G_D/2)^2. \end{aligned}$$

$\therefore$  la IBZ exhibe **todos** los  $\mathbf{k}$  que pueden ser difractados en un cristal siguiendo **Bragg**.

# Zonas de Brillouin

Primera zona de Brillouin: cúbica simple (sc)

## Red primitiva

$$\mathbf{a}_1 = (1, 0, 0) a,$$

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

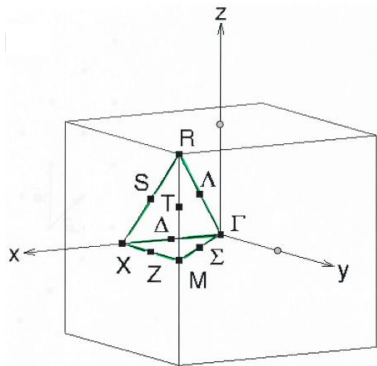
$$\mathbf{a}_3 = (0, 0, 1) a.$$

## Red recíproca primitiva

$$\mathbf{b}_1 = (1, 0, 0) 2\pi/a,$$

$$\mathbf{b}_2 = (0, 1, 0) 2\pi/a,$$

$$\mathbf{b}_3 = (0, 0, 1) 2\pi/a.$$



Coordenadas puntos de alta simetría

Notación	Primitivas	Cartesianas
$\Gamma$	$(0, 0, 0)$	$(0, 0, 0)\pi/a$
X	$(\frac{1}{2}, 0, 0)$	$(1, 0, 0)\pi/a$
M	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$(1, 1, 0)\pi/a$
R	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(1, 1, 1)\pi/a$

La región denotada por los **puntos de alta simetría** se le conoce como la **irreducible** de la IBZ, ocupando una fracc. de 1/48.

# Zonas de Brillouin

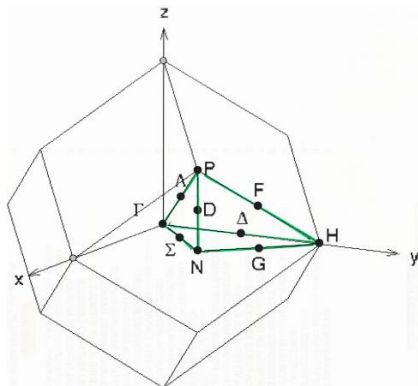
Primera zona de Brillouin: bcc

## Red primitiva

$$\mathbf{a}_1 = (-1, 1, 1) a/2,$$

$$\mathbf{a}_2 = (1, -1, 1) a/2,$$

$$\mathbf{a}_3 = (1, 1, -1) a/2.$$



## Red recíproca primitiva

$$\mathbf{b}_1 = (0, 1, 1) 2\pi/a,$$

$$\mathbf{b}_2 = (1, 0, 1) 2\pi/a,$$

$$\mathbf{b}_3 = (1, 1, 0) 2\pi/a.$$

Coordenadas puntos de alta simetría

Notación	Primitivas	Cartesianas
$\Gamma$	$(0, 0, 0)$	$(0, 0, 0)\pi/a$
H	$(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(0, 2, 0)\pi/a$
P	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$(1, 1, 1)\pi/a$
N	$(0, 0, \frac{1}{2})$	$(1, 1, 0)\pi/a$

La **irreducible** ocupa una fracción de 1/48 de la IBZ.

# Zonas de Brillouin

Primera zona de Brillouin: fcc

## Red primitiva

$$\mathbf{a}_1 = (0, 1, 1) a/2,$$

$$\mathbf{a}_2 = (1, 0, 1) a/2,$$

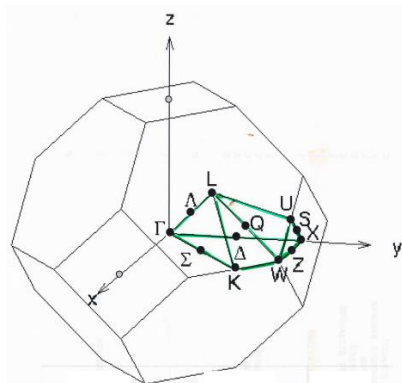
$$\mathbf{a}_3 = (1, 1, 0) a/2.$$

## Red recíproca primitiva

$$\mathbf{b}_1 = (-1, 1, 1) 2\pi/a,$$

$$\mathbf{b}_2 = (1, -1, 1) 2\pi/a,$$

$$\mathbf{b}_3 = (1, 1, -1) 2\pi/a.$$



## Coordenadas puntos de alta simetría

Notación	Primitivas	Cartesianas
$\Gamma$	$(0, 0, 0)$	$(0, 0, 0)\pi/a$
X	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$(0, 2, 0)\pi/a$
L	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(1, 1, 1)\pi/a$
W	$(\frac{3}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$	$(1, 2, 0)\pi/a$
$\Delta$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$	$(0, 1, 0)\pi/a$
K	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$	$(3, 3, 0)\pi/2a$

La **irreducible** ocupa una fracción de  $1/48$  de la IBZ.



# Zonas de Brillouin

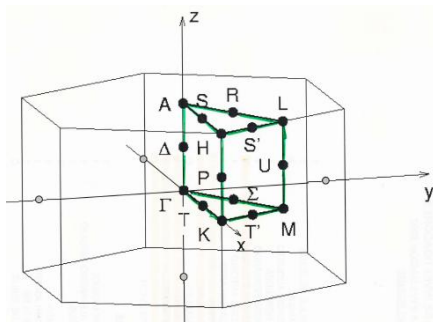
Primera zona de Brillouin: hcp

## Red primitiva

$$\mathbf{a}_1 = (1, -\sqrt{3}, 0) a/2,$$

$$\mathbf{a}_2 = (1, \sqrt{3}, 0) a/2,$$

$$\mathbf{a}_3 = (0, 0, 1) c.$$



## Red recíproca primitiva

$$\mathbf{b}_1 = (1, -1/\sqrt{3}, 0) 2\pi/a,$$

$$\mathbf{b}_2 = (1, 1/\sqrt{3}, 0) 2\pi/a,$$

$$\mathbf{b}_3 = (0, 0, 1) 2\pi/c.$$

Coordenadas puntos de alta simetría

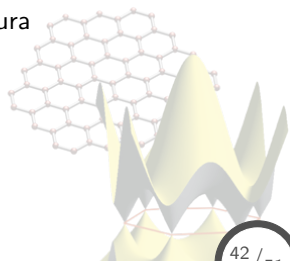
Notación	Primitivas	Cartesianas
$\Gamma$	(0, 0, 0)	(0, 0, 0) $\pi/a$
K	$(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$	$(2, 0, 0)2\pi/3a$
M	$(0, \frac{1}{2}, 0)$	$(3, \sqrt{3}, 0)\pi/3a$
A	$(0, 0, \frac{1}{2})$	$(0, 0, 1)\pi/c$
H	$(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$	$(\frac{4}{a}, 0, \frac{3}{c})\pi/3$
L	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{3}{a}, \frac{\sqrt{3}}{a}, \frac{3}{c})\pi/3$

La **irreducible** ocupa una fracción de 1/24 de la IBZ.

# Contenido: Tema 05

## 5. Estructura cristalina

- 5.1 Arreglo periódico de átomos: bases, estructuras cristalinas, celda primitiva
- 5.2 Estructuras cristalinas fundamentales, índices de Miller
- 5.3 Red recíproca: difracción de rayos X, ley de Bragg, amplitud de la onda dispersada
- 5.4 Zonas de Brillouin
- 5.5 Análisis de Fourier de la base y factores de estructura



# Análisis de Fourier de la base y factores de estructura

## Factores de estructura

Como ya se ha visto, una vez determinada la condición de difracción, la amplitud de la onda dispersada es,

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

lo cual para  $N$  celdas se expresa como,

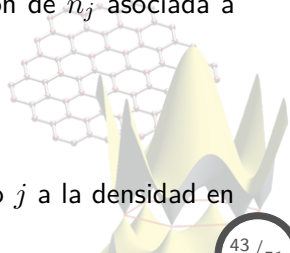
$$F_{\mathbf{G}} = N \int_{\text{cell}} dV n(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] = N S_{\mathbf{G}},$$

en donde  $S_{\mathbf{G}}$  se le conoce como los **factores de estructura**.

Considerando ahora a  $n(\mathbf{r})$  como una superposición de  $n_j$  asociada a cada átomo  $j$  de la celda,

$$\Rightarrow n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^s n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j),$$

en donde  $n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$  es la contribución del átomo  $j$  a la densidad en  $\mathbf{r}$ , y  $s$  el total de átomos en la base.



# Análisis de Fourier de la base y factores de estructura

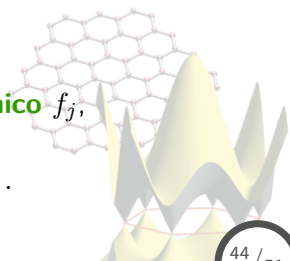
## Factores de forma atómico

Sustituyendo la descripción de la densidad electrónica en los factores de estructura,

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{G}} &= \int_{\text{cell}} dV n(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}], \\ &= \sum_j \int_{\text{cell}} dV n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}], \\ &= \sum_j \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j] \int_{\text{cell}} dV n_j(\boldsymbol{\rho}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\rho}] \quad \forall \quad \boldsymbol{\rho} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j, \\ &= \sum_j f_j \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j], \end{aligned}$$

en donde se ha definido el **factor de forma atómico**  $f_j$ ,

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



# Análisis de Fourier de la base y factores de estructura

## Factores de estructura y de forma atómico

De las expresiones del factor de estructura y el factor de forma atómico, obtuvimos,

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_j f_j \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j] \quad \forall \quad f_j = \int_{\text{cell}} dV n_j(\boldsymbol{\rho}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\rho}],$$

expresando para el átomo  $j$ ,

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3,$$

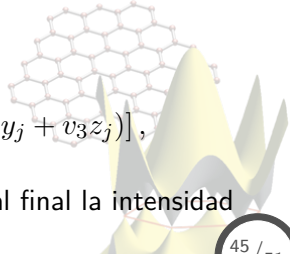
entonces, para la reflexión etiquetada por  $v_1, v_2, v_3$ , se tiene

$$\begin{aligned} \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j &= (v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3) \cdot (x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3) \\ &= 2\pi (v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j), \end{aligned}$$

por tanto, el **factor de estructura** es,

$$S_{\mathbf{G}}(v_1, v_2, v_3) = \sum_j f_j \exp[-2\pi i (v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j)],$$

expresión que puede ser real o compleja, ya que al final la intensidad involucra la cantidad  $S \cdot S^*$ .



# Análisis de Fourier de la base y factores de estructura

## Factores de estructura: bcc

Podemos considerar a la celda bcc como una **cúbica** (convencional) con una base de **dos** átomos **idénticos**, cuyas coordenadas son,

$$\text{atom}_1 = (x_1, y_1, z_1) = (0, 0, 0),$$

$$\text{atom}_2 = (x_2, y_2, z_2) = (1/2, 1/2, 1/2),$$

por tanto, los factores de estructura son,

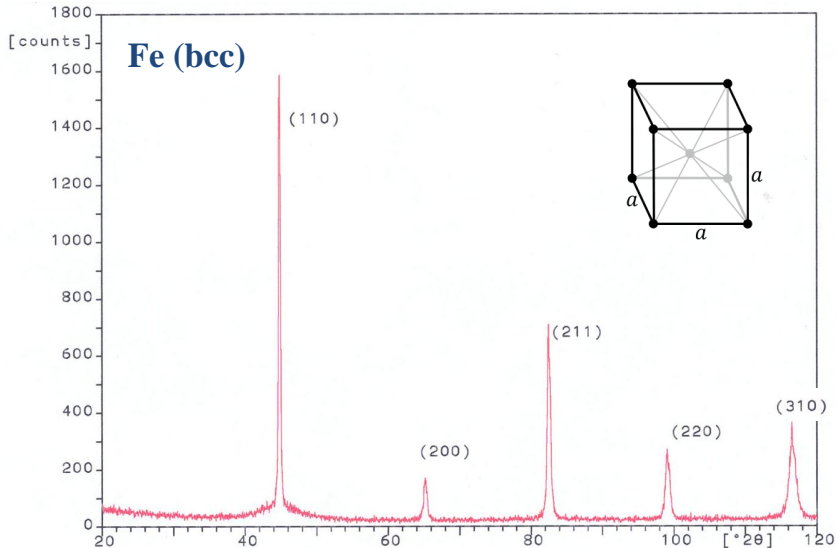
$$\begin{aligned} S(v_1, v_2, v_3) &= \sum_j f_j \exp[-2\pi i (v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j)], \\ &= f \{1 + \exp[-\pi i (v_1 + v_2 + v_3)]\}. \end{aligned}$$

De la expresión anterior se observan los siguientes posibles comportamientos,

$$S = 0 \quad \forall \quad \sum_{i=1}^3 v_i = \text{impar}, \quad \& \quad S = 2f \quad \forall \quad \sum_{i=1}^3 v_i = \text{par}.$$

# Análisis de Fourier de la base y factores de estructura

Factores de estructura: bcc



# Análisis de Fourier de la base y factores de estructura

## Factores de estructura: fcc

Consideramos la celda fcc como una **cúbica** (convencional) con una base de **cuatro** átomos **idénticos**, con las sig. coordenadas,

$$\begin{aligned}\text{atom}_1 &= (x_1, y_1, z_1) = (0, 0, 0), & \text{atom}_2 &= (x_2, y_2, z_2) = \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \\ \text{atom}_3 &= (x_3, y_3, z_3) = \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), & \text{atom}_4 &= (x_4, y_4, z_4) = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right),\end{aligned}$$

por tanto, los factores de estructura vienen expresados como,

$$\begin{aligned}S(v_1, v_2, v_3) &= \sum_j f_j \exp[-2\pi i (v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j)], \\ &= f \{1 + \exp[-\pi i (v_2 + v_3)] + \dots \\ &\quad \dots + \exp[-\pi i (v_1 + v_3)] + \exp[-\pi i (v_1 + v_2)]\}.\end{aligned}$$

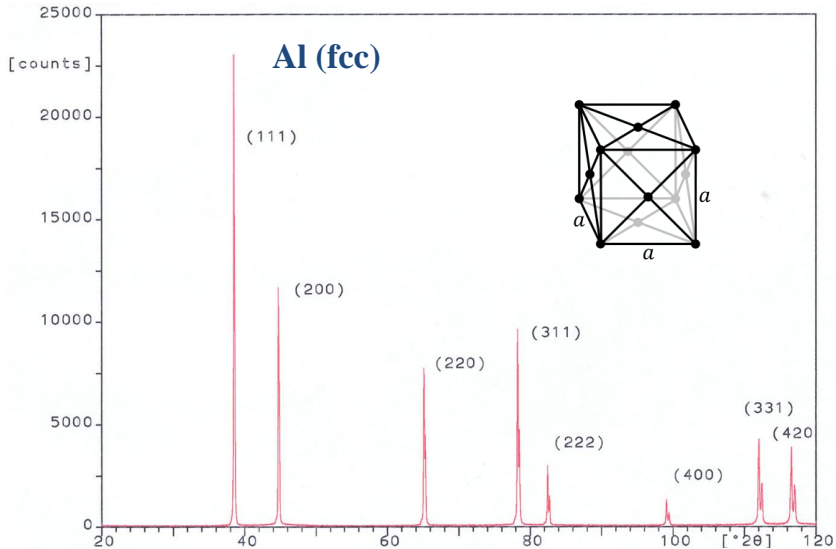
Observando los siguientes posibles comportamientos,

$$\begin{aligned}S &= 4f \quad \forall \quad v_1, v_2, v_3 \text{ pares}, & \& \quad S = 4f \quad \forall \quad v_1, v_2, v_3 \text{ impares}, \\ S &= 0 \quad \forall \quad v_i \text{ par}, v_j, v_k \text{ impares}, & \& \quad S = 0 \quad \forall \quad v_i \text{ impar}, v_j, v_k \text{ pares}.\end{aligned}$$



# Análisis de Fourier de la base y factores de estructura

Factores de estructura: bcc



# Análisis de Fourier de la base y factores de estructura

## Factor de forma atómico

De la expresión definida para el **factor de forma atómico**,  $f_j$

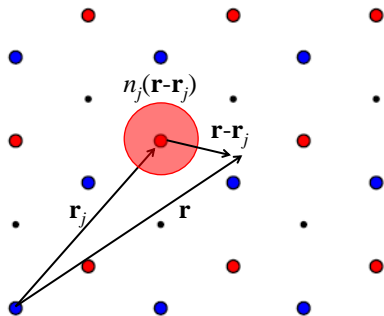
$$f_j = \int_{\text{cell}} dV n_j(\boldsymbol{\rho}) \exp[-\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\rho}] \quad \forall \quad \boldsymbol{\rho} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j,$$

se observa que involucra las siguientes propiedades:

- **número** y **distribución** de los electrones de los átomos,
- **longitud de onda** y **ángulo** de la radiación dispersada.

Considerando que  $\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\rho} = G\rho \cos \alpha$  y  $n_j(\boldsymbol{\rho})$  es esféricamente simétrica,

$$f_j = 4\pi \int d\rho n_j(\rho) \rho^2 \frac{\text{Sen } G\rho}{G\rho}.$$



# Análisis de Fourier de la base y factores de estructura

## Factor de forma atómico

De la expresión obtenida,

$$f_j = 4\pi \int d\rho n_j(\rho) \rho^2 \frac{\text{Sen } G\rho}{G\rho},$$

para el caso cuando se considera que  $n_j$  se **concentra en un punto** cuando  $\rho \rightarrow 0$ , se tiene:

$$\frac{\text{Sen } G\rho}{G\rho} \rightarrow 1,$$

lo cual implica que,

$$f_j = 4\pi \int d\rho n_j(\rho) \rho^2 = Z \quad \forall \quad \rho \rightarrow 0,$$

en donde  $Z$  representa el **número atómico** del elemento.

