

## Estructura de la Materia 2

Primer Cuatrimestre - 2020

Guía 1 - Parte 3

En esta clase vamos a ver ejemplos de los métodos utilizados para la caracterización de estructuras cristalinas. En particular, resolveremos los **ejercicios 15 y 16** de la guía 1, pero utilizaremos una FCC en lugar de la BCC en el ej. 16 para aprovechar el resultado del ej. 15. Omitiremos la parte de difracción de Laue por ser considerablemente más compleja desde el punto analítico (si hay interesados, puedo preparar una clase aparte).

15. Frecuentemente es conveniente representar una red FCC como una SC de parámetro de red  $a$  con una base de cuatro puntos.

- Muestre que el factor de estructura es 0 o 4 en todos los puntos de la red recíproca de la SC.
- Muestre que cuando los puntos con factor de estructura nulo son removidos de la red, los restantes forman una red BCC de parámetro de red  $4\pi/a$ . ¿Por qué debe esperarse esto?

**Redes directa y recíproca** El primer paso siempre es definir los vectores primitivos para la celda unidad elegida. En este caso, es fácil porque tomamos una celda cúbica simple:

$$\mathbf{a}_1 = a \hat{x}, \quad \mathbf{a}_2 = a \hat{y}, \quad \mathbf{a}_3 = a \hat{z}. \quad (1)$$

Ahora debemos agregar una base para incluir las traslaciones faltantes, del vértice al centro de cada cara (¡no olvidar el  $\mathbf{0}$ !):

$$\mathbf{d}_0 = \mathbf{0}, \quad \mathbf{d}_1 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y}), \quad \mathbf{d}_2 = \frac{a}{2} (\hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{d}_3 = \frac{a}{2} (\hat{z} + \hat{x}). \quad (2)$$

Para hallar los vectores de la red recíproca aplicamos la *receta* habitual:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = \frac{2\pi}{a} \hat{x}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{y}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{z}, \quad (3)$$

donde  $V = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$  es el volumen de la celda unidad. Estos vectores generan una red cúbica simple de parámetro  $2\pi/a$ , que corresponde a la red recíproca de la superred formada por la celda unidad elegida.

**Factor de estructura** Como vimos al final de la clase anterior, cuando la red directa no es de Bravais, es necesario asignarle a cada punto del espacio recíproco un **factor de estructura** que **contiene la información de la base**, es decir, de la estructura interna de la celda unidad. El factor de estructura correspondiente a un dado  $\mathbf{K}_{hkl}$  es la transformada de Fourier de la distribución de sitios en el espacio real, evaluada en dicho punto del espacio recíproco. Es decir,

$$S_{hkl} = \sum_{j=1}^n \exp(i\mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{d}_j), \quad (4)$$

donde  $\mathbf{d}_j$  ( $j = 1, \dots, n$ ) son los vectores de la base. Para el caso que estamos analizando,

$$\begin{aligned} S_{hkl} &= 1 + \sum_{j=1}^3 \exp[i(h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) \cdot \mathbf{d}_j] \\ &= 1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(l+h)} = 1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{k+l} + (-1)^{l+h}. \end{aligned} \quad (5)$$

De los exponentes en cada factor  $(-1)$  solo importa si los  $h, k, l$  son pares o impares. Más aún, por la simetría, el resultado depende solamente de la cantidad de índices pares e impares. Analicemos cada caso sobre una combinación posible (todas las permutaciones de índices son equivalentes):

- Caso  $h, k, l$  impares. Todas las sumas de dos índices impares dan un número par. Por lo tanto,  $S_{khl} = 1 + 1 + 1 + 1 = 4$ .
- Caso  $h$  par,  $k, l$  impares.  $(-1)^{h+k} = (-1)^{l+h} = -1$ , mientras que  $(-1)^{k+l} = 1$ . Por lo tanto,  $S_{khl} = 1 - 1 + 1 - 1 = 0$ .
- Caso  $h, k$  pares,  $l$  impar.  $(-1)^{h+k} = 1$ , mientras que  $(-1)^{l+h} = (-1)^{k+l} = -1$ . Por lo tanto,  $S_{khl} = 1 + 1 - 1 - 1 = 0$ .
- Caso  $h, k, l$  pares. Todas las sumas de dos índices pares dan un número par. Por lo tanto,  $S_{khl} = 1 + 1 + 1 + 1 = 4$ .

Si dibujamos la red cúbica simple e identificamos los puntos no nulos correspondientes a los índices  $h, k, l$  pares (rojo) e impares (amarillo), vemos que tiene la forma de una red cúbica centrada (BCC). Otra forma de demostrar esto es escribir los vectores correspondientes a cada caso como

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_{hkl}^{(\text{par})} &= h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + l \mathbf{b}_3 \\ &= 2h' \mathbf{b}_1 + 2k' \mathbf{b}_2 + 2l' \mathbf{b}_3 \\ &= h' \mathbf{b}'_1 + k' \mathbf{b}'_2 + l' \mathbf{b}'_3 = \mathbf{K}_{h'k'l'}, \end{aligned} \quad (6)$$

con  $\mathbf{b}'_i = 2\mathbf{b}_i$ , y

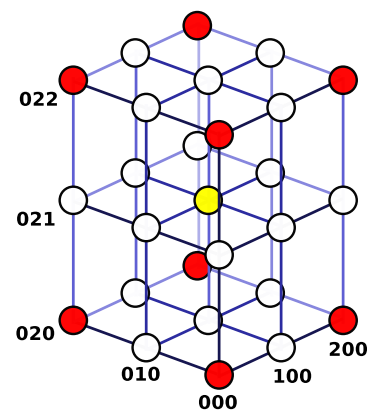
$$\begin{aligned} \mathbf{K}_{hkl}^{(\text{impar})} &= h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + l \mathbf{b}_3 \\ &= (2h' + 1) \mathbf{b}_1 + (2k' + 1) \mathbf{b}_2 + (2l' + 1) \mathbf{b}_3 \\ &= h' \mathbf{b}'_1 + k' \mathbf{b}'_2 + l' \mathbf{b}'_3 + \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 = \mathbf{K}_{h'k'l'} + \mathbf{q}, \end{aligned} \quad (7)$$

con  $\mathbf{q} = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3$ . Es decir, nos queda una red cúbica de parámetro  $4\pi/a$  con una base de dos elementos,  $\mathbf{0}$  y  $\mathbf{q}$ , que dan una BCC.

Esto no es casualidad. Recordemos que la red recíproca de una FCC es una BCC. Por lo tanto, lo que nos dice el factor de estructura es que los puntos del espacio recíproco que tienen sentido considerar son los que corresponden a la red recíproca de la red original, mientras que los que se anulan son producto de haber elegido una superred para describir un sistema que ya era de por sí una red de Bravais.

16. (modificado) Considerando a la red FCC como una SC de parámetro de red  $a = 4 \text{ \AA}$  con una base:

- a) Encontrar las condiciones de extinción para la difracción.
- b) Si en una experiencia de Debye-Scherrer se incide con Rx de  $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$ , ¿cuáles son los tres primeros ángulos  $\phi$  ( $\phi = 2\theta$ ) para los que se espera ver máximos de intensidad?



**Difracción y condiciones de extinción** Sabemos que la condición de difracción, para una familia de planos espaciada una distancia  $d$ , viene dada por la ley de Bragg,

$$2d \sin(\theta) = m\lambda, \quad (8)$$

donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia con respecto a los planos,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación y  $m$  es un número entero. Esta condición podía reescribirse en términos de los módulos de los vectores recíprocos como

$$\sin(\theta) = \frac{K}{2k_X}, \quad (9)$$

con  $k_X = 2\pi/\lambda$ , el número de onda de la radiación incidente. El hecho de utilizar polvo (Debye-Scherrer) garantiza que el haz incidente de rayos X encuentra un conjunto de pequeños cristales con (prácticamente) todas las orientaciones posibles. Es por eso que pudimos escribir la condición de Bragg en forma escalar, sin tener en cuenta la dirección de los vectores recíprocos. El resultado de esto será un patrón de difracción de anillos, donde cada anillo subtiende un cono de ángulo  $2\theta$  con respecto al haz incidente (figura 1), correspondiente a una dada separación entre planos.

Por otro lado, la intensidad de cada anillo será proporcional a la multiplicidad de familias que se correspondan con dicha distancia interplanar, ponderadas por el módulo al cuadrado de su factor de estructura correspondiente (existen otros factores más, pero no son relevantes para este ejercicio). Por lo tanto, las familias de planos con  $S_{hkl} = 0$  no aparecerán en el patrón de difracción. Esto es lo que se conoce como condición de extinción y, para esta red, podemos utilizar el resultado del ejercicio anterior: solo habrá máximos de difracción en los ángulos correspondientes a  $h, k, l$  todos pares o todos impares.

Para identificar en qué orden aparecerán los anillos correspondientes a cada familia de planos, es necesario ordenar los vectores recíprocos por su módulo,

$$K_{hkl} = \frac{2\pi}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (10)$$

Las familias con un único índice impar tienen  $S_{hkl} = 0$ , por lo tanto, el primer máximo ocurrirá o bien para las familias  $\{111\}$  (mínimo  $K_{hkl}$  con índices impares) o  $\{200\}$  (mínimo  $K_{hkl}$  con índices pares). Aquí la notación con llaves hace referencia a todas las familias equivalentes por simetría, por ejemplo:  $\{200\} = \{(200), (020), (002)\}$ . Usando la fórmula (10) obtenemos  $K_{111} = 2\sqrt{3}\pi/a$  y  $K_{200} = 4\pi/a$ . Por lo tanto, el primer anillo corresponde a  $\{111\}$  y su ángulo será

$$\phi_1 = 2\theta_{111} = 2 \arcsin \left( \frac{K_{111}}{2k_X} \right) = 2 \arcsin \left( \frac{\sqrt{3}\lambda}{2a} \right) = 65,54^\circ \quad (11)$$

y el segundo,

$$\phi_2 = 2\theta_{200} = 2 \arcsin \left( \frac{K_{200}}{2k_X} \right) = 2 \arcsin \left( \frac{\lambda}{a} \right) = 77,36^\circ. \quad (12)$$

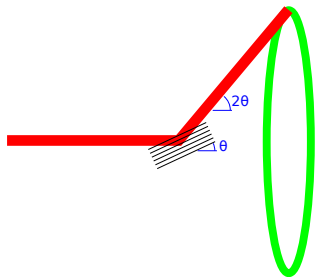


Figura 1: Una familia de planos en la condición de Bragg produce una reflexión (máximo de difracción) en un ángulo  $\phi = 2\theta$  con respecto al haz incidente (rojo). En una muestra de polvo, estos planos pueden encontrarse en múltiples orientaciones, produciendo un cono de reflexión (verde).

Para el tercero, uno puede anticipar que la siguiente combinación de índices impares,  $\{333\}$ , tendrá un vector mayor que la siguiente combinación con índices pares,  $\{220\}$  (ante la duda, uno puede siempre escribir todas y compararlas sistemáticamente). Para esta última,

$$\phi_3 = 2\theta_{220} = 2 \arcsin \left( \frac{K_{220}}{2k_X} \right) = 2 \arcsin \left( \frac{\sqrt{2}\lambda}{a} \right) = 124,23^\circ. \quad (13)$$