

Estructura de la Materia 2

Clase 2 - Teoría

Docentes

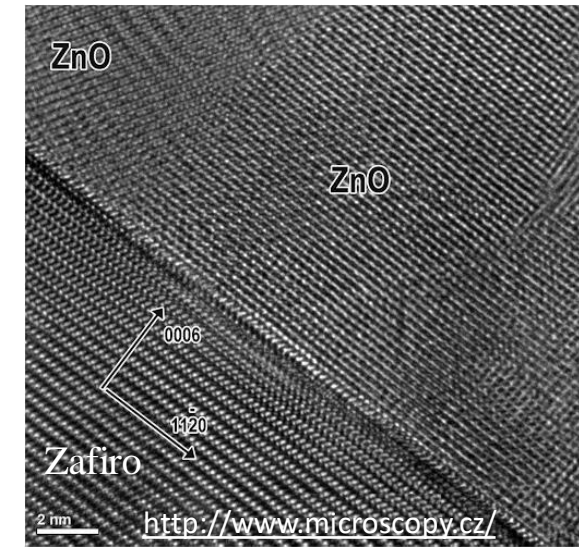
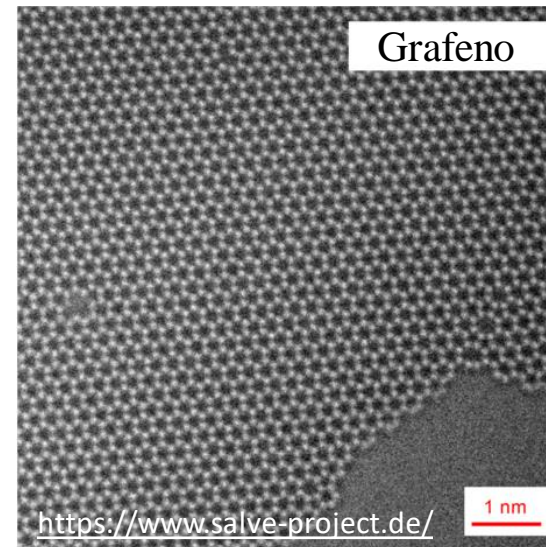
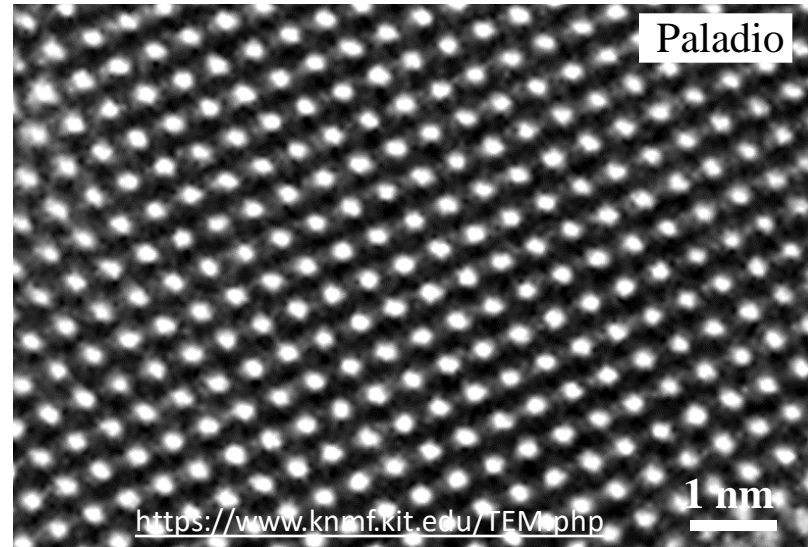
Gustavo Grinblat, Mariano Marziali Bermúdez, Tomás Bortolin

Departamento de Física, FCEN, UBA - 1er Cuatrimestre, 2020

Web: <http://materias.df.uba.ar/edlm2a2020c1>

Repaso

Sólidos cristalinos



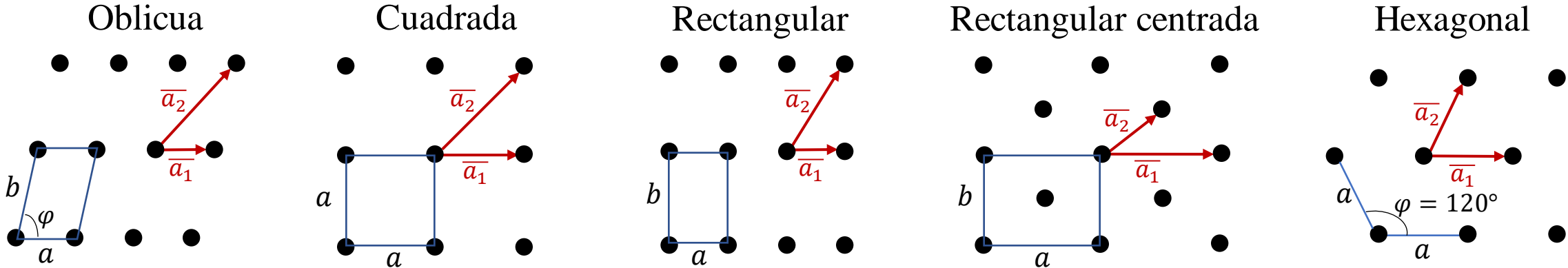
Red de Bravais (RB)

- 1) Arreglo infinito de puntos discretos que se ve exactamente igual desde cualquiera de los puntos de la red.
- 2) Todos los puntos \bar{R} tal que $\bar{R} = n_1 \bar{a}_1 + n_2 \bar{a}_2 + n_3 \bar{a}_3$ ($\forall n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$)
 $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3 \rightarrow$ Vectores linealmente independientes (*vectores primitivos -VP-*) que generan la red.

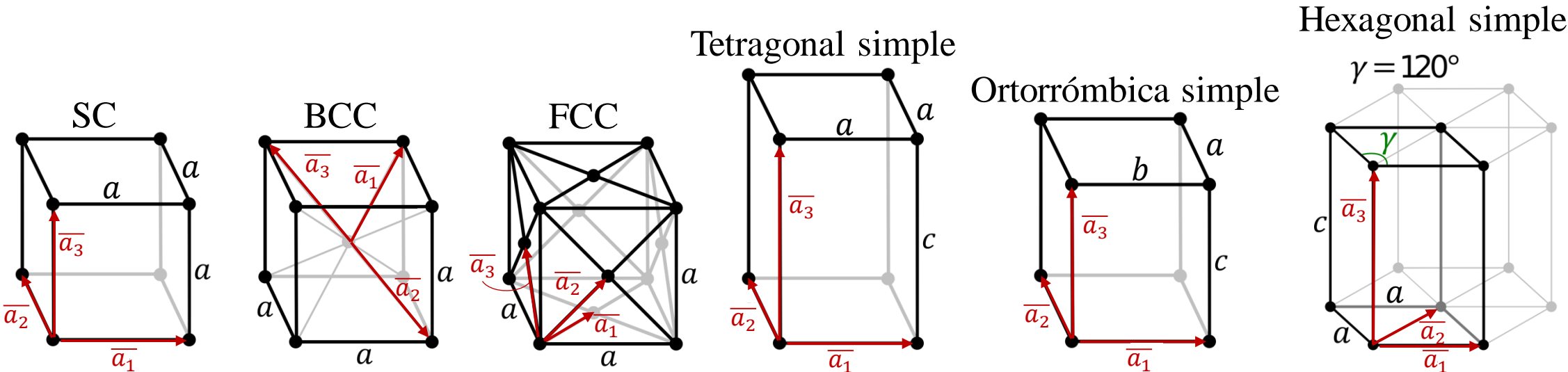
Número de coordinación (NC): Es el número de primeros vecinos de un punto de la red.

Repaso

Redes de Bravais en 2D



Redes de Bravais en 3D (selección)



Repaso

Celda primitiva (CP)

Volumen del espacio que al ser trasladado a través de todos los vectores de la RB llena el espacio sin que haya ni superposiciones ni vacíos. Contiene exactamente un punto de la red.

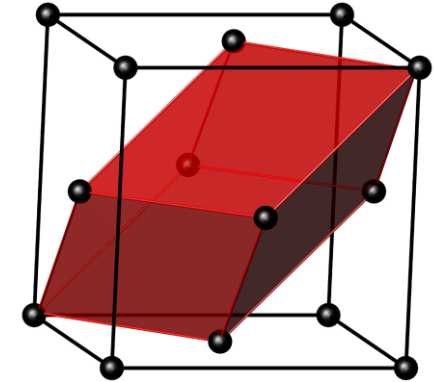
Celda de Wigner-Seitz (WZ)

Es una CP que no depende de los VP elegidos, y mantiene la simetría de la red. Para un punto dado, es la región del espacio que se encuentra más cercana a ese punto que a cualquier otro de la red.

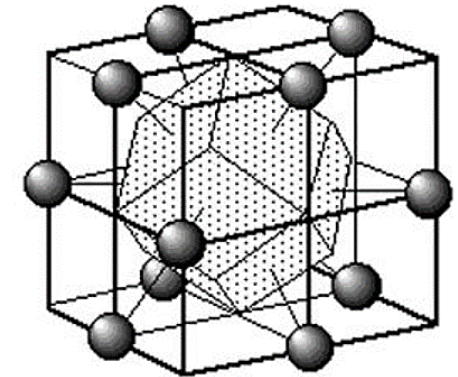
Celda unidad no-primitiva (CU)

Celda unidad convencional o celda unidad (CU): Volumen del espacio que al ser trasladado a través de un subconjunto de vectores de la RB llena el espacio sin que haya ni superposiciones ni vacíos.

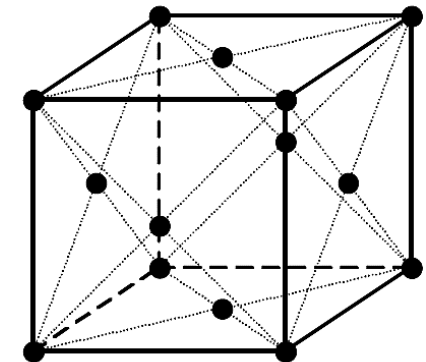
CP
(FCC)



Celda WZ
(FCC)



CU cúbica
(FCC)



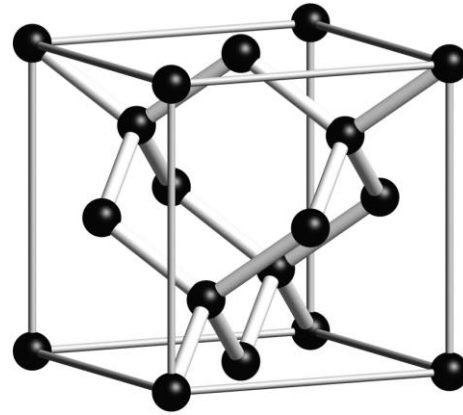
Repaso

Estructura cristalina; Red con una base

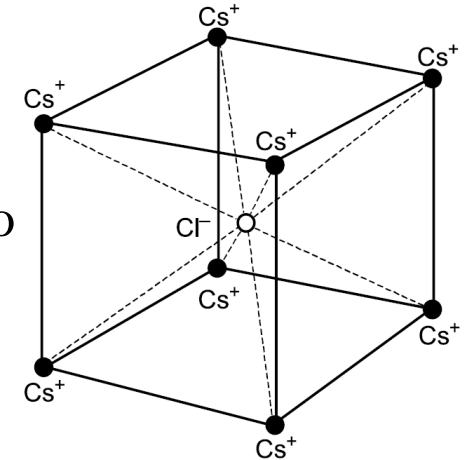
Todos los puntos \bar{R} tal que $\bar{R} = n_1\bar{a}_1 + n_2\bar{a}_2 + n_3\bar{a}_3 + \bar{b}_i, \quad \forall n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}, \quad \{\bar{b}_i\} = \{\bar{b}_1, \bar{b}_2, \dots, \bar{b}_N\}$.

RB + base (descripción del arreglo de elementos -átomos/iones/moléculas- dentro de una CP).

Diamante

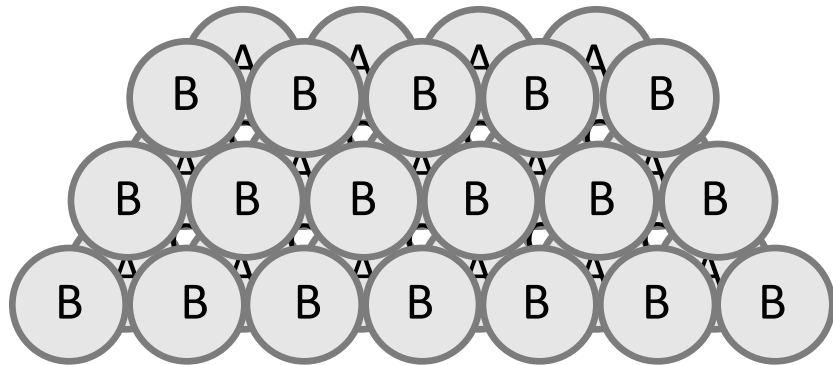


Cloruro de Cesio

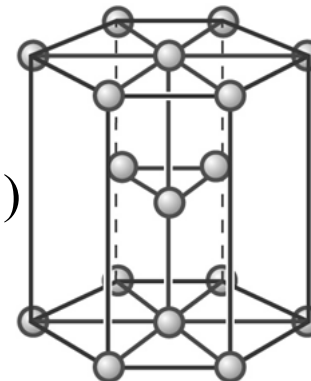


Empaquetamiento compacto

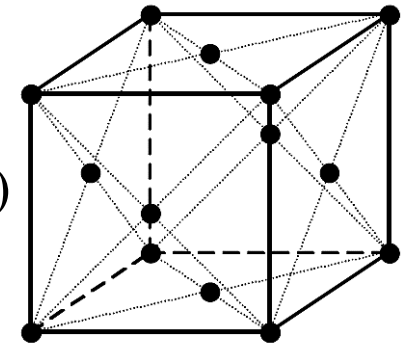
Apilamos pequeñas esferas rígidas (“átomos”) que se atraen e intentan acercarse lo máximo posible.



HCP
(...ABABAB...)



FCC
(...ABCABC...)



Red recíproca

Definición de Red recíproca (RR)

El conjunto de vectores de onda \bar{K} que generan ondas planas con la periodicidad de una RB determinan su red recíproca (RR).

$$\bar{R} = n_1 \bar{a}_1 + n_2 \bar{a}_2 + n_3 \bar{a}_3 \quad \forall n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}; \bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3 \text{ VP}$$

Buscamos todos los \bar{K} tal que: $e^{i\bar{K} \cdot (\bar{r} + \bar{R})} = e^{i\bar{K} \cdot \bar{r}} \quad \forall \bar{r} \in \mathbb{R}^3, \forall \bar{R} \in \text{RB} \longrightarrow \boxed{e^{i\bar{K}\bar{R}} = 1}$

¿La RR es una RB?

Planteamos el siguiente conjunto de vectores linealmente independientes.

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{b}_1 = 2\pi \frac{\bar{a}_2 \times \bar{a}_3}{\bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)} \\ \bar{b}_2 = 2\pi \frac{\bar{a}_3 \times \bar{a}_1}{\bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)} \\ \bar{b}_3 = 2\pi \frac{\bar{a}_1 \times \bar{a}_2}{\bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)} \end{array} \right. \longrightarrow \bar{b}_i \cdot \bar{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

Red recíproca

¿La RR es una RB?

$$\bar{b}_1 = 2\pi \frac{\bar{a}_2 \times \bar{a}_3}{\bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)}; \bar{b}_2 = 2\pi \frac{\bar{a}_3 \times \bar{a}_1}{\bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)}; \bar{b}_3 = 2\pi \frac{\bar{a}_1 \times \bar{a}_2}{\bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)} \longrightarrow \bar{b}_i \cdot \bar{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

Cualquier vector $\bar{k} \in \mathbb{R}^3$ puede escribirse como $\bar{k} = k_1 \bar{b}_1 + k_2 \bar{b}_2 + k_3 \bar{b}_3$, $k_i \in \mathbb{R}$

$$\rightarrow \bar{k} \cdot \bar{R} = (k_1 \bar{b}_1 + k_2 \bar{b}_2 + k_3 \bar{b}_3) \cdot (n_1 \bar{a}_1 + n_2 \bar{a}_2 + n_3 \bar{a}_3) = 2\pi(k_1 n_1 + k_2 n_2 + k_3 n_3)$$

$$e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} = 1 \forall \bar{R} \in \text{RB} \leftrightarrow k_i \in \mathbb{Z} \longrightarrow \text{La RR es una RB y los } \bar{b}_i \text{ son VP}$$

Nomenclatura: Red directa (RD) es la RB a partir de la cual se determina su RR.

La RR de la RR

Buscamos todos los \bar{G} tal que: $e^{i\bar{G} \cdot \bar{K}} = 1 \forall \bar{K} \in \text{RR}$.

Como todo vector \bar{R} de la RD satisface esto \rightarrow todos ellos están en la RR de la RR.

¿Un vector que no sea de la RD? $\rightarrow \bar{r} = n_1 \bar{a}_1 + n_2 \bar{a}_2 + n_3 \bar{a}_3$ con al menos un factor no entero.

$$\rightarrow \bar{r} \cdot \bar{K} = 2\pi(k_1 n_1 + k_2 n_2 + k_3 n_3) \rightarrow e^{i\bar{r} \cdot \bar{K}} \neq 1 \longrightarrow \text{La RR de la RR es la RD}$$

Red recíproca

Volumen de la CP de la RR

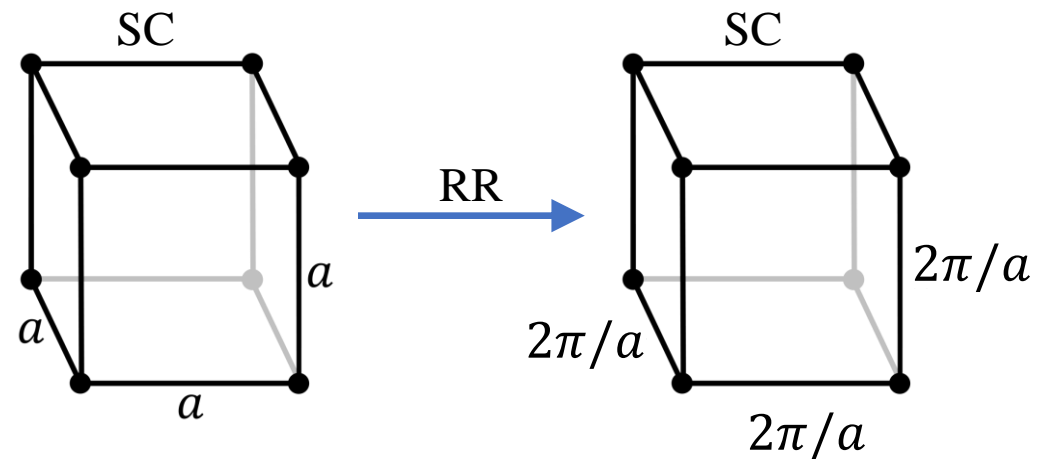
$$\begin{aligned}
 |\bar{b}_1 \cdot (\bar{b}_2 \times \bar{b}_3)| &= \left| \left(2\pi \frac{\bar{a}_2 \times \bar{a}_3}{\bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)} \right) \cdot (\bar{b}_2 \times \bar{b}_3) \right| = \frac{2\pi}{|\bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)|} |(\bar{a}_2 \times \bar{a}_3) \cdot (\bar{b}_2 \times \bar{b}_3)| \\
 &= \frac{2\pi}{\underbrace{|\bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)|}_v} |(\bar{a}_2 \cdot \bar{b}_2)(\bar{a}_3 \cdot \bar{b}_3) - (\bar{a}_2 \cdot \bar{b}_3)(\bar{a}_3 \cdot \bar{b}_2)| = \frac{2\pi}{v} |(2\pi)(2\pi)| = \boxed{\frac{(2\pi)^3}{v}}
 \end{aligned}$$

v (volumen de la CP de la RD)

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

Ejemplos de RR: RR de una SC

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{a}_1 = a\hat{x} \\ \bar{a}_2 = a\hat{y} \\ \bar{a}_3 = a\hat{z} \end{array} \right. \xrightarrow{\text{RR}} \left\{ \begin{array}{l} \bar{b}_1 = \frac{2\pi a^2}{a^3} = \frac{2\pi}{a}\hat{x} \\ \bar{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y} \\ \bar{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{z} \end{array} \right.$$

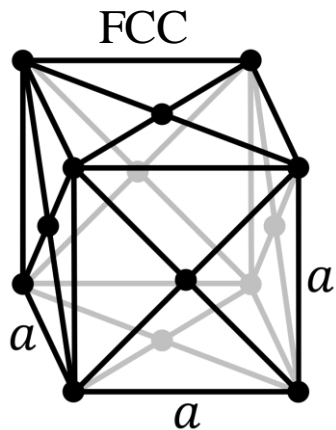


Red recíproca

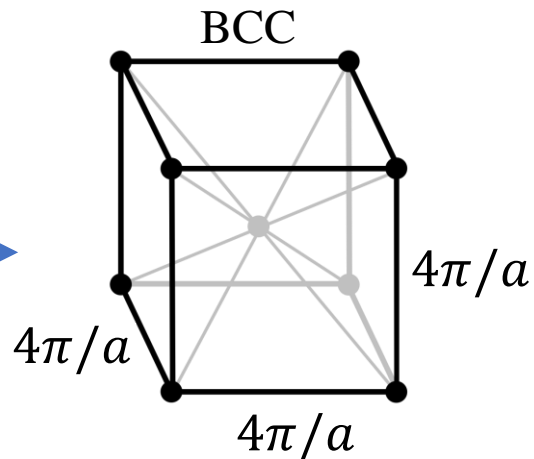
Ejemplos de RR: RR de una FCC

$$\bar{b}_1 = 2\pi \frac{\bar{a}_2 \times \bar{a}_3}{\bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)}; \bar{b}_2 = 2\pi \frac{\bar{a}_3 \times \bar{a}_1}{\bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)}; \bar{b}_3 = 2\pi \frac{\bar{a}_1 \times \bar{a}_2}{\bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \\ \bar{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}) \\ \bar{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) \end{array} \right. \xrightarrow{\text{RR}} \left\{ \begin{array}{l} \bar{b}_1 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}) \\ \bar{b}_2 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y}) \\ \bar{b}_3 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \end{array} \right.$$



RR



→ La RR de una BCC es una FCC.

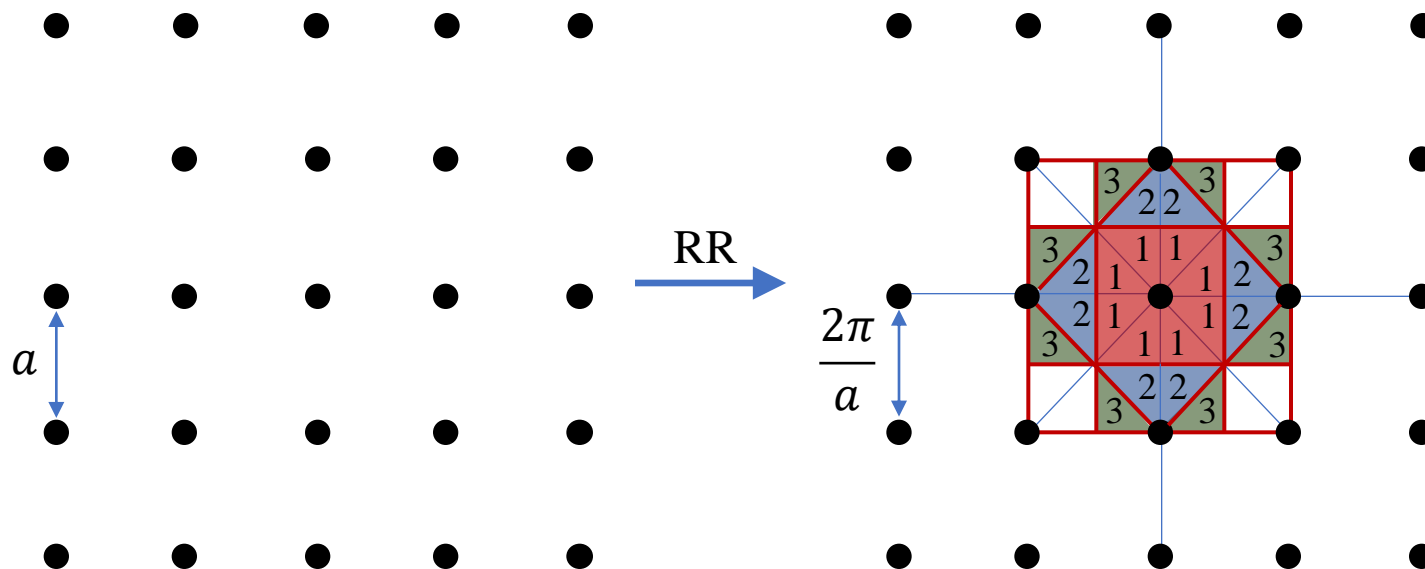
Red recíproca: Zonas de Brillouin

Zonas de Brillouin

La CP de WS de la RR se conoce como la 1^{era} zona de Brillouin (1^{era} ZB).

Este nombre se usa solo en el espacio k . La 1^{era} ZB de una RB en el espacio real es la CP de WS de su RR.

→ 1^{era} ZB de una BCC es la CP de WS de una FCC, y viceversa.



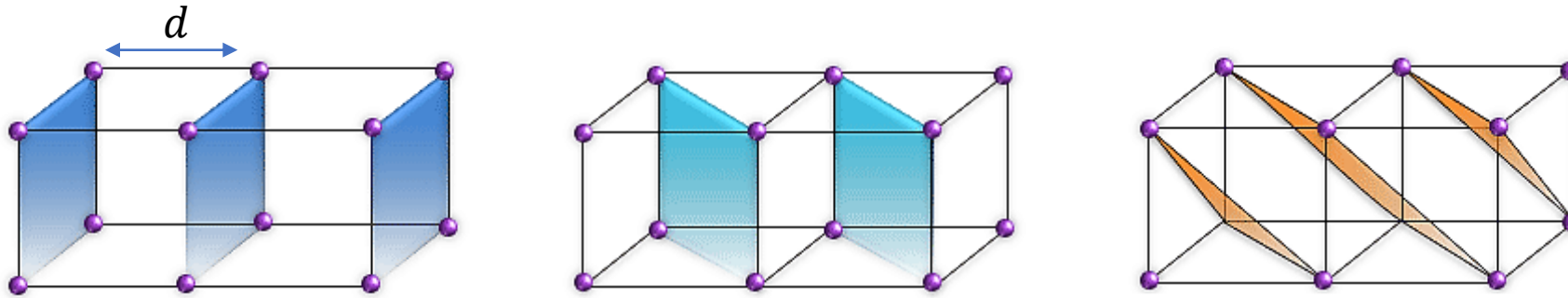
la n -ésima ZB es el conjunto de puntos a los que se llega desde el origen luego de cruzar $n-1$ planos bisectores. También es el conjunto de puntos que tienen al origen como su n -ésimo vecino más cercano.

Todas las ZB tienen el mismo volumen, que es el de la CP.

Red recíproca: Relación con planos de la red directa

Planos de la red

Dada una RB, un “plano de la red” es aquel que contiene al menos tres puntos no colineales de la red.



Una familia de planos de la red es un conjunto de planos de la red paralelos e igualmente espaciados, que contienen todos los puntos de la RB.

Teorema

- 1) Para cualquier familia de planos de la red separados en una distancia d , existen vectores de la RR perpendiculares a ellos, el más corto de los cuales tiene una longitud $2\pi/d$.
- 2) De igual manera, para cualquier vector \bar{K} de la RR existe una familia de planos de la red normales a \bar{K} separados una distancia d , donde $2\pi/d$ es la longitud del vector de la RR más corto paralelo a \bar{K} .

Red recíproca: Relación con planos de la red directa

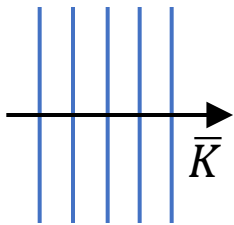
Demostración

1) Para cualquier familia de planos de la red separados en una distancia d , existen vectores de la RR perpendiculares a ellos, el más corto de los cuales tiene una longitud $2\pi/d$.

Dada una familia de planos de la red con vector normal unitario \hat{n} , separados en d :

¿Es $\bar{K} = 2\pi\hat{n}/d$ un vector de la RR?

$e^{i\bar{K}\cdot\bar{r}}$ es constante en planos perpendiculares a \bar{K} y tiene el mismo valor en planos separados $\lambda = \frac{2\pi}{K} = d$



Como uno de los planos contiene a $\bar{r} = \mathbf{0} \rightarrow e^{i\bar{K}\cdot\bar{r}} = 1 \forall \bar{r}$ en cualquiera de los planos.

Los planos contienen a todos los \bar{R} de la RB $\rightarrow e^{i\bar{K}\cdot\bar{R}} = 1 \forall \bar{R} \in \text{RD} \rightarrow \bar{K} \in \text{RR}$.

¿Es \bar{K} es el vector normal más corto de la RR?

Un vector más corto daría lugar a una onda plana de longitud de onda más grande \rightarrow no podría tomar el mismo valor (en particular, 1) en todos los planos de la familia. $\rightarrow \bar{K}$ es el vector normal más corto de la RR.

Red recíproca: Relación con planos de la red directa

Índices de Miller

Los índices de Miller de un plano de la RD son las coordenadas del vector más corto de la RR normal a ese plano, para un dado conjunto de VP de la RR. Se utilizan para definir orientaciones de planos de la RD.

Un plano con índices h, k, l es normal al vector de la RR $h\bar{b}_1 + k\bar{b}_2 + l\bar{b}_3$; $h, k, l \in \mathbb{Z}$ y no tienen factor común.

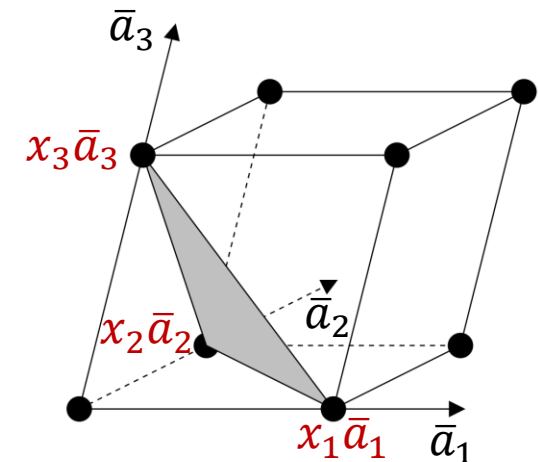
Interpretación geométrica en la RD

Un plano de la red de índices h, k, l definido por $\bar{K} = h\bar{b}_1 + k\bar{b}_2 + l\bar{b}_3$ está contenido en el plano continuo $\bar{K} \cdot \bar{r} = A$, para una constante adecuada A .

Este plano interseca a los ejes determinados por los VP de la RD \bar{a}_i en $x_1\bar{a}_1, x_2\bar{a}_2, x_3\bar{a}_3$

Los x_i están determinados por la ecuación del plano $\bar{K} \cdot (x_i\bar{a}_i) = A$

$$\begin{array}{l} \bar{K} \cdot \bar{a}_1 = 2\pi h \\ \bar{K} \cdot \bar{a}_2 = 2\pi k \\ \bar{K} \cdot \bar{a}_3 = 2\pi l \\ (\bar{b}_i \cdot \bar{a}_j = 2\pi\delta_{ij}) \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} x_1 = A/2\pi h \\ x_2 = A/2\pi k \\ x_3 = A/2\pi l \end{array} \quad \longrightarrow \quad h:k:l = \frac{1}{x_1} : \frac{1}{x_2} : \frac{1}{x_3}$$



Red recíproca: Relación con planos de la red directa

Convenciones

Los índices de Miller dependen de la elección de VP. Para la SC, BCC y FCC se suelen tomar CU cúbicas.

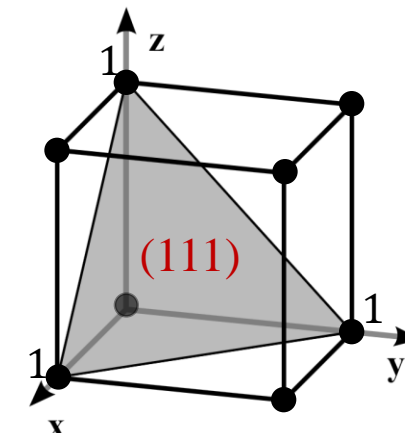
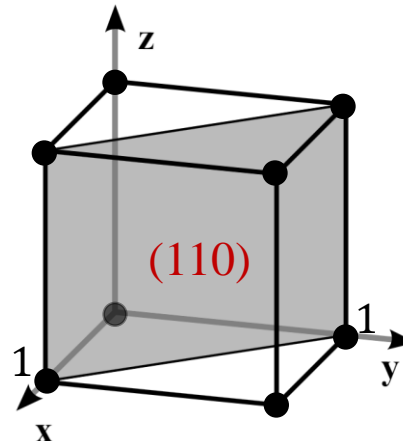
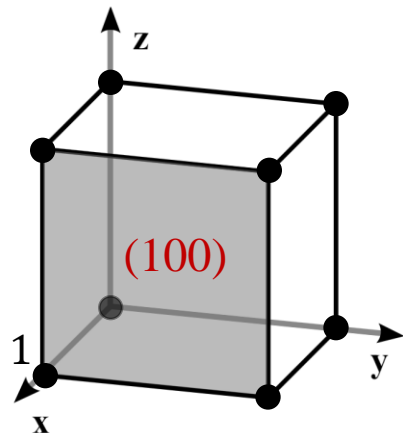
Los planos se especifican como (h, k, l) \longrightarrow Un plano con normal $(1, -1, 1)$ se le llama el plano $(1, -1, 1)$.
Alternativamente, $(1\bar{1}1)$ y se eliminan las comas.

Para especificar direcciones en la RD: $[n_1 n_2 n_3] \longrightarrow n_1 \bar{a}_1 + n_2 \bar{a}_2 + n_3 \bar{a}_3$ apunta en la dirección $[n_1 n_2 n_3]$.

Para especificar familias de planos de igual simetría: $\{hkl\} \longrightarrow$ En un sistema cúbico los planos (100) , (010) , (001) forman parte de la familia de planos $\{100\}$.

Ejemplo: Planos en una SC

$$\begin{cases} h \propto 1/x_1 \\ k \propto 1/x_2 \\ l \propto 1/x_3 \end{cases}$$



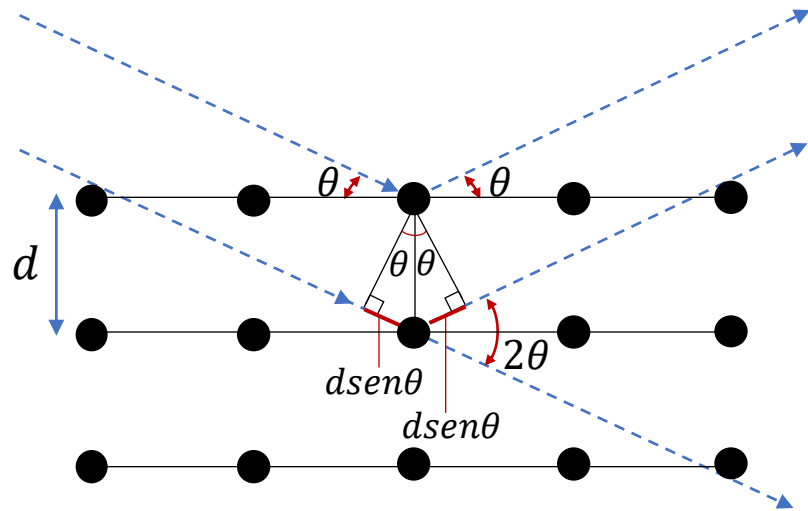
Difracción de rayos X: Formulación de Bragg

Las distancias interatómicas están en el rango de los \AA (10^{-10} m).

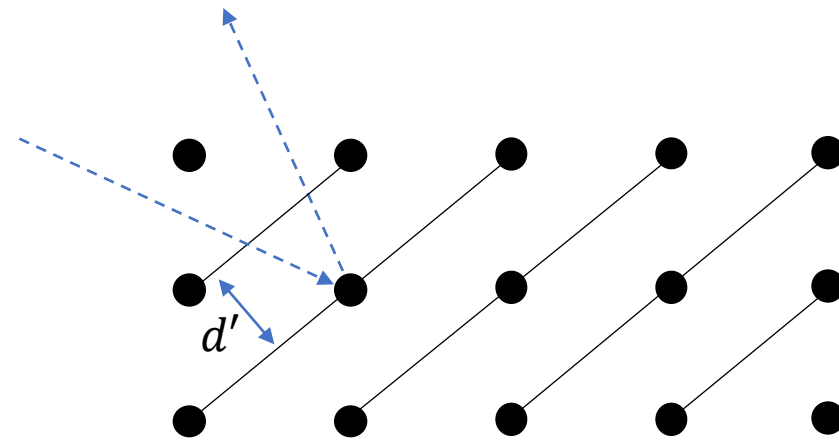
$$\hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} \sim 10^4 \text{ eV} \longrightarrow \text{Energías de rayos X.}$$

Formulación de Bragg

Rayos reflejados especularmente por planos cristalinos.



Interferencia constructiva: $2d \sin\theta = n\lambda, n \in \mathbb{Z}$
 $(\lambda \leq 2d)$

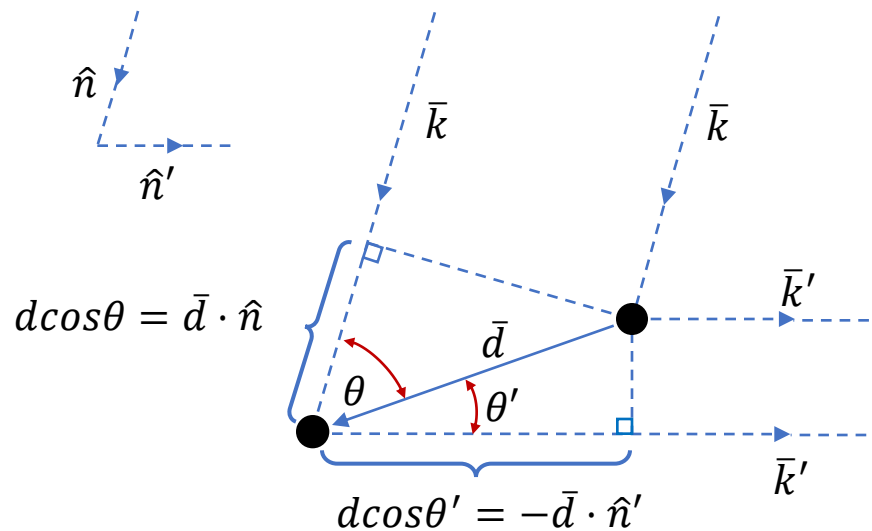


Un haz que contenga un rango de longitudes de onda daría lugar a múltiples reflexiones.

Difracción de rayos X: Formulación de von Laue

Formulación de von Laue

Tratamos a cada átomo como un elemento dispersor que puede re-irradiar en todas las direcciones.



$$\bar{k} = 2\pi\hat{n}/\lambda$$

$$\bar{k}' = 2\pi\hat{n}'/\lambda \quad (k = k', \text{ dispersión elástica})$$

Diferencia de camino:

$$d \cos \theta + d \cos \theta' = \bar{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}')$$

Interferencia constructiva:

$$\bar{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') = m\lambda, \quad m \in \mathbb{Z} \longrightarrow \bar{d} \cdot (\bar{k} - \bar{k}') = 2\pi m$$

Interferencia constructiva en toda la red:

$$\bar{R} \cdot (\bar{k} - \bar{k}') = 2\pi m, \quad \forall \bar{R} \in \text{RD}, m \in \mathbb{Z} \longrightarrow e^{i(\bar{k} - \bar{k}') \cdot \bar{R}} = 1, \forall \bar{R} \in \text{RD}$$

Necesitamos $\bar{K} = \bar{k} - \bar{k}' \in \text{RR}$ (el cambio en vector de onda debe ser un vector de la RR: **Condición de Laue**).

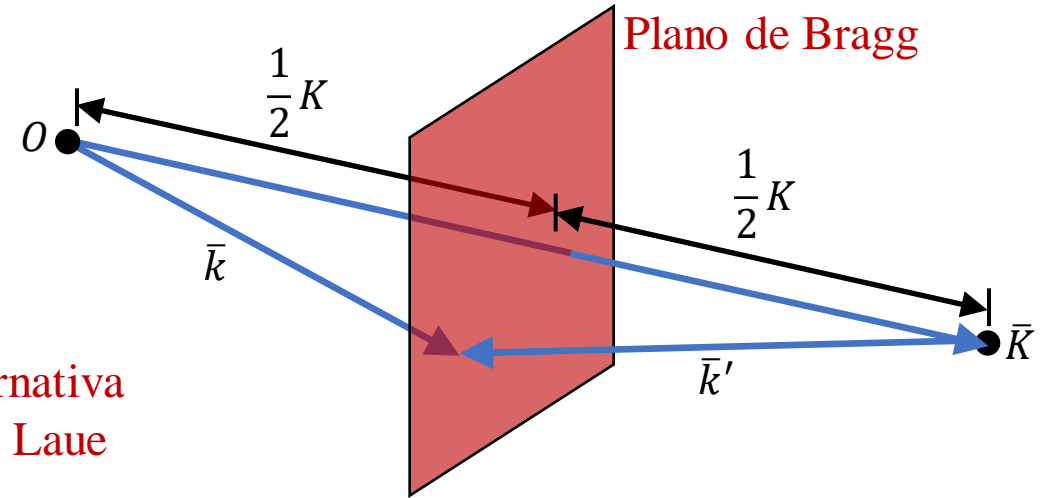
Difracción de rayos X: Bragg y von Laue

Formulación de von Laue

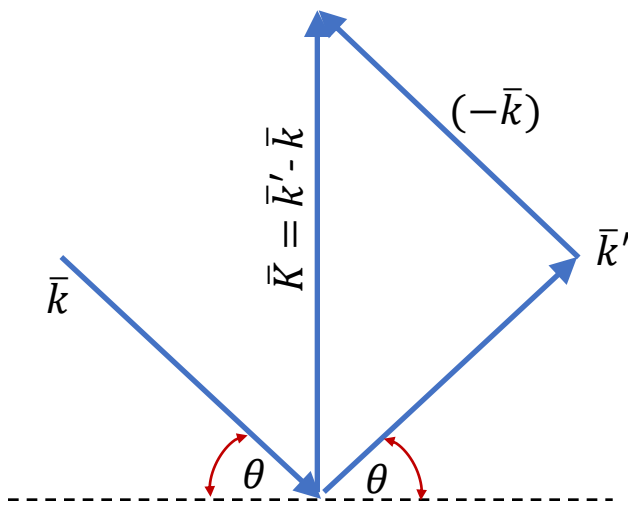
$$\bar{K} = \bar{k} - \bar{k}' \in \text{RR} \quad \begin{matrix} \longrightarrow k = |\bar{k} - \bar{K}| \\ k = k' \end{matrix}$$

$$\longrightarrow k^2 = k^2 - 2\bar{k} \cdot \bar{K} + K^2 \longrightarrow 2\bar{k} \cdot \bar{K} = K^2$$

$$2\bar{k} \cdot (K\hat{K}) = K^2 \longrightarrow \boxed{\bar{k} \cdot \hat{K} = \frac{1}{2}K} \quad \text{Formulación alternativa de la condición de Laue}$$



Equivalencia entre las formulaciones de Bragg y von Laue



$$\bar{K} = n\bar{K}_0, n \in \mathbb{Z}$$

\bar{K}_0 : vector de la RR más corto $\parallel \bar{K}$

$$K_0 = 2\pi/d \longrightarrow K = 2\pi n/d$$

(Distancia entre planos sucesivos de la RD definidos por \bar{K}_0 , por teorema.)

$$K = 2k \text{sen} \theta \longrightarrow k \text{sen} \theta = \pi n/d$$

$$k = 2\pi/\lambda \longrightarrow 2d \text{sen} \theta = n\lambda$$

Un máximo de difracción de Laue corresponde a un cambio de vector de onda dado por $\bar{K} \in \text{RR}$, que equivale a una reflexión de Bragg por los planos de la RD perpendiculares a \bar{K} . El orden n es el cociente entre K y K_0 .

Resumen

- Definición de red recíproca (RR). La RR es una RB.
- Propiedades de la RR (VP, volumen de la CP, RR de la RR)
- Zonas de Brillouin
- Relación entre RR y planos de la RD (teorema, índices de Miller)
- Difracción de rayos X (formulaciones de Bragg y von Laue)

