

Dispersión de Rx

Prof. Alberto Camjaya

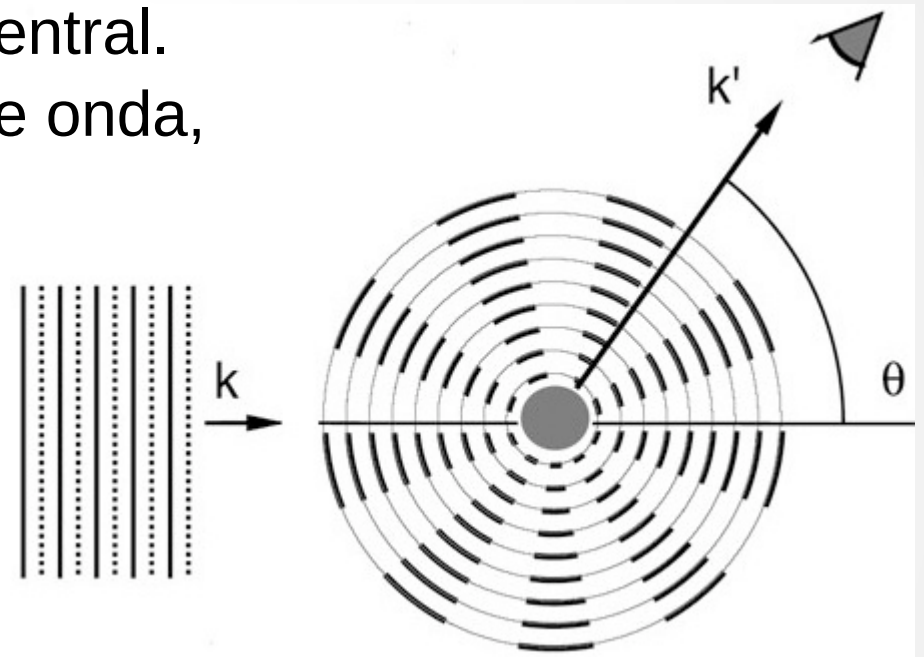
Introducción

Dispersión elástica, potencial central

Consideremos una onda plana incidente que es dispersada de manera elástica por un potencial central.

La forma asintótica de la función de onda, lejos del centro dispersor es:

$$\Psi \sim e^{ikz} + f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}$$



La dispersión ocurre para estados de energía positiva (libres):

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} > 0$$

Solución

Ecuación de Schrödinger

La función de onda $\Psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}$, que supondremos estacionaria, verifica la ecuación de Schrödinger,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}).$$

Recordando que $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ y definiendo $V(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} U(\mathbf{r})$ se obtiene la

Ecuación de Helmholtz inhomogénea

$$(\nabla^2 + k^2) \varphi(\mathbf{r}) = U\varphi(\mathbf{r}). \quad \text{Solución homogénea: } e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

Solución

Solución particular, método de Green

La función de Green cumple $(\nabla^2 + k^2) G(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r})$.
Así cualquier función del tipo

$$\varphi(\mathbf{r}) = e^{ikz} + \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}')$$

es solución de la ecuación de Helmholtz inhomogénea.
Para esta ecuación la función de Green es

$$G(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ikr}}{r}$$

Solución

Aproximación de Born

Podemos resolver la expresión para la función de onda de manera iterativa. Esquemáticamente:

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi_0 + GU\varphi = \varphi_0 + GU(\varphi_0 + GU\varphi) = \\ &= \varphi_0 + GU\varphi_0 + GUGU(\varphi_0 + GU\varphi) = \\ &= \varphi_0 + GU\varphi_0 + GUGU\varphi_0 + GUGUGU\varphi_0 + \dots\end{aligned}$$

La aproximación de Born es tomar hasta el término lineal en U :

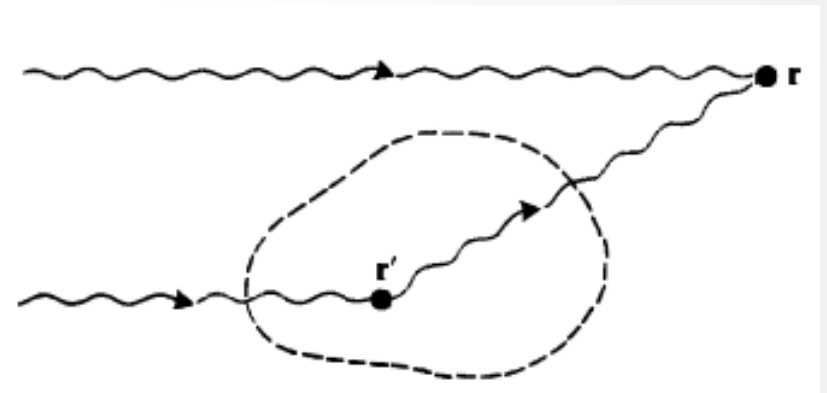
$$\varphi \approx \varphi_0 + GU\varphi_0$$

Solución

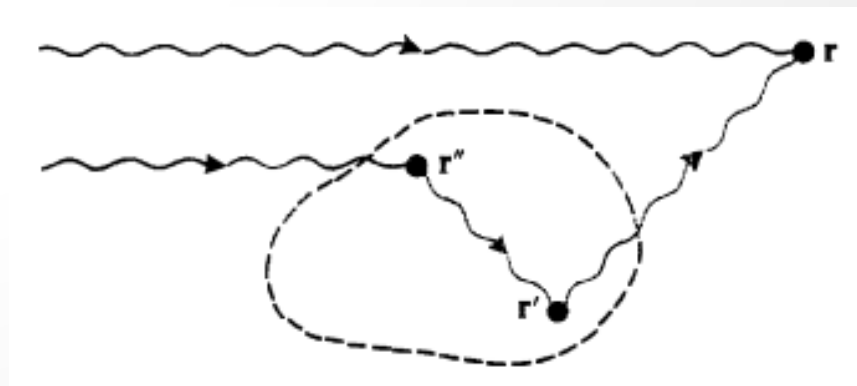
Aproximación de Born

Interpretación del desarrollo: perturbaciones en el número de eventos (interacciones).

A orden U , solo consideramos la onda incidente y las ondas dispersadas en una interacción con el potencial.



A orden U^2 , incluimos ondas que han sido dispersadas luego de dos interacciones con el potencial.



Solución

Primer orden

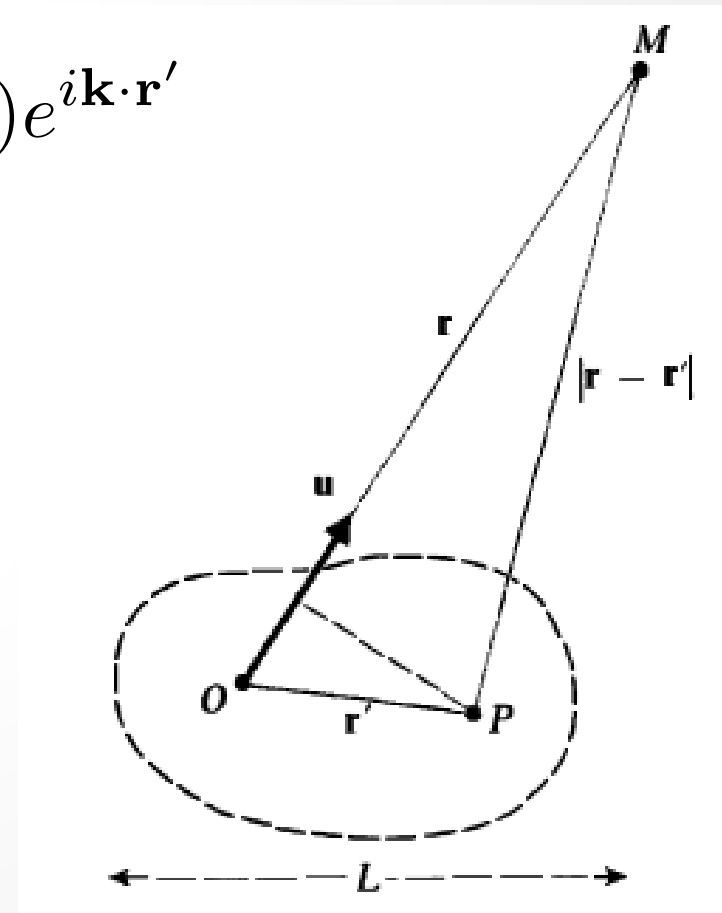
A primer orden en el desarrollo de Born, la solución que buscamos es:

$$\varphi(\mathbf{r}) = e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r}' \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}$$

Veamos la forma asintótica

$$r \gg L$$

$$r' \lesssim L$$



Solución

Primer orden

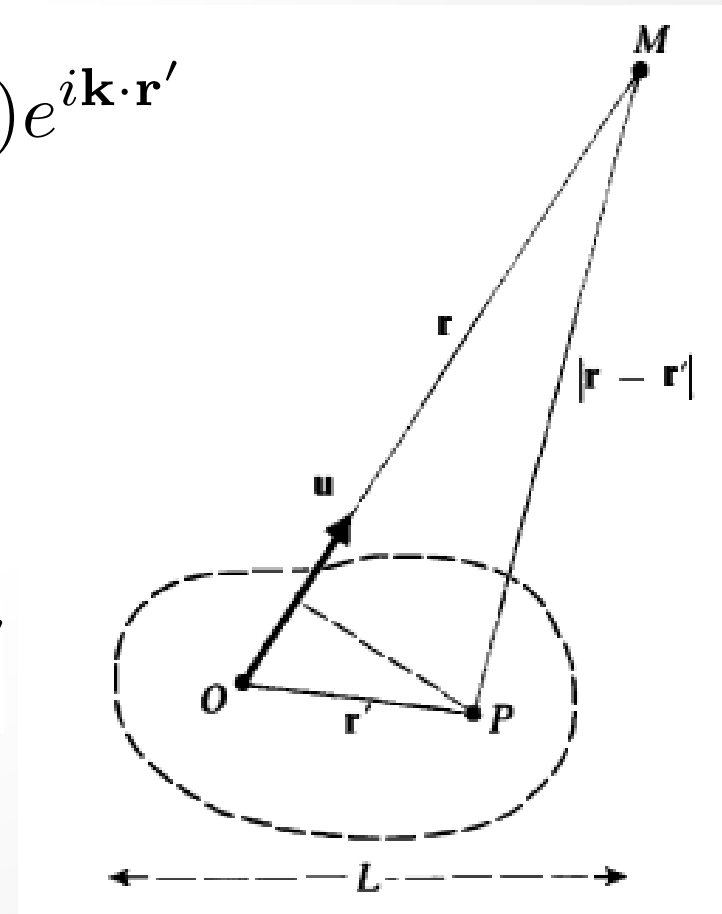
A primer orden en el desarrollo de Born, la solución que buscamos es:

$$\varphi(\mathbf{r}) = e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r}' \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}$$

Veamos la forma asintótica

$$\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \sim \frac{1}{r}$$

$$k|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \sim kr - k\frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \mathbf{r}' \equiv kr - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'$$



Solución

Primer orden, solución asintótica

Reemplazando

$$\varphi(\mathbf{r}) = e^{ikz} - \left[\frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} \right] \frac{e^{ikr}}{r}$$

Definiendo la “amplitud de dispersión” (scattering amplitude)

$$f_k(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r}' U(\mathbf{r}') e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}'}$$

tenemos

$$\varphi(\mathbf{r}) = e^{ikz} + f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}$$

Solución

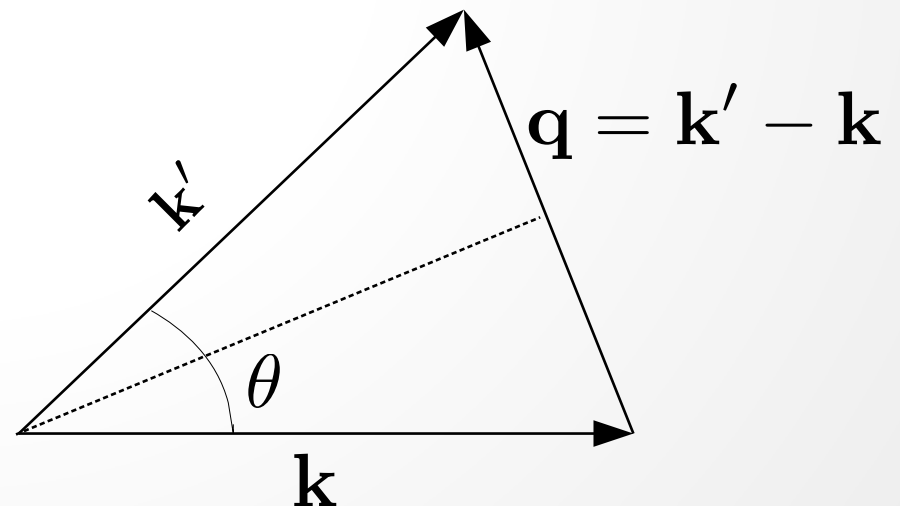
Interpretación

En general, es conveniente definir el vector de onda incidente $\mathbf{k} = k\hat{z}$ y el vector de onda dispersado $\mathbf{k}' = k\frac{\mathbf{r}}{r}$, de igual módulo y cuya dirección está dada por los ángulos (θ, ϕ) .

El “vector de scattering” se define como la diferencia

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$$

$$|\mathbf{q}| = |\mathbf{k}' - \mathbf{k}| = 2k \sin \frac{\theta}{2}$$



Solución

Interpretación

Por otro lado, la amplitud de scattering es la transformada de Fourier del potencial:

$$f_k(\theta, \phi) = -\frac{2m}{4\pi\hbar^2} \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} = V(\mathbf{q})$$

La amplitud de scattering esta vinculada a la sección eficaz

$$\sigma(\theta, \phi) = |f_k(\theta, \phi)|^2$$

Solución

Interpretación

El desarrollo es general, válido tanto para partículas como para el campo electromagnético (caso escalar, Kirchoff).

Función de onda $\Psi(\mathbf{r})$

Potencial $U(\mathbf{r})$

$$\text{Ec. } (\nabla^2 + k^2)\Psi = U\Psi$$

$$f(\mathbf{q}) = \text{F.T.}(V)$$

Campo eléctrico $u(\mathbf{r})$

Densidad carga $\rho(\mathbf{r})$

$$\text{Ec. } (\nabla^2 + k^2)u = \rho u$$

$$f(\mathbf{q}) = \text{F.T.}(\rho)$$

Cristales

Potencial periódico

¿Qué sucede cuando el estudiamos la estructura de un cristal por difracción de Rx?

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$$

$$f(\mathbf{q}) = -\frac{2m}{4\pi\hbar^2} \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} \longrightarrow \mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{R}$$

$$= -\frac{2m}{4\pi\hbar^2} \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} = f(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}$$

$$\Rightarrow f(\mathbf{q}) (1 - e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}) = 0$$

Cristales

Condición de interferencia constructiva

¡Es equivalente a pedir que el vector de onda pertenezca a la RR!

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} = 1 \iff \mathbf{q}\cdot\mathbf{R} = 2m\pi \longrightarrow \boxed{\mathbf{q} \equiv \mathbf{K}}$$

Factores en la TF del potencial

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}\in\text{RD}} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = v(\mathbf{r}) \otimes \sum_{\mathbf{R}\in\text{RD}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

red de Bravais

$$\Rightarrow V(\mathbf{q}) = f(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{R}\in\text{RD}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}$$

Cristales

Difracción de Rx

La intensidad detectada es el módulo al cuadrado (se pierde la fase):

$$I(\mathbf{q}) \propto |V(\mathbf{q})|^2 = |f(\mathbf{q})|^2 \left(\sum_{\mathbf{R} \in \text{RD}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \right) \times \left(\sum_{\mathbf{R}' \in \text{RD}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}'} \right)$$

$$= |f(\mathbf{q})|^2 \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \in \text{RD}} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} = \underbrace{|f(\mathbf{q})|^2}_{\text{Difracción}} \underbrace{\left| \sum_{\mathbf{R} \in \text{RD}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \right|^2}_{\text{Interferencia}}$$

Cristales

Red de Bravais con base

En el caso de que el cristal necesite una base para describirlo, la posición de los átomos se escribe como $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{v}$.

$$\sum_{\mathbf{R} \in \mathbf{RD}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \rightarrow \sum_{\substack{\mathbf{R}' \in \mathbf{RD} \\ \mathbf{v} \in \text{base}}} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}' + \mathbf{v})}$$

$$\Rightarrow I(\mathbf{q}) \propto \underbrace{|f(\mathbf{q})|^2}_{\text{Atómico}} \underbrace{\left| \sum_{\mathbf{R} \in \mathbf{RD}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \right|^2 \left| \sum_{\mathbf{v} \in \text{base}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{v}} \right|^2}_{\text{Geométrico} = |S_{\mathbf{q}}|^2}$$

Factores de estructura

Cristales

Red de Bravais con base

El caso más general es el que corresponde a un cristal poliatómico. En ese caso, además de la base, el factor atómico no se puede factorizar:

$$I(\mathbf{q}) \propto \left| \sum_{\mathbf{R} \in \text{RD}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \right|^2 \left| \sum_{\mathbf{v} \in \text{base}} f_{\mathbf{v}}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{v}} \right|^2$$

Métodos experimentales

Condiciones de interferencia

Dada la teoría general que estudiamos, es claro que para entender la figura de difracción de Rx (e inferir la estructura del cristal) debemos considerar dos cosas:

- Los picos de interferencia que se general por la red de Bravais.
- El factor de estructura (geométrico) que puede generar “extinciones” de algunos picos del ítem anterior.

Métodos experimentales

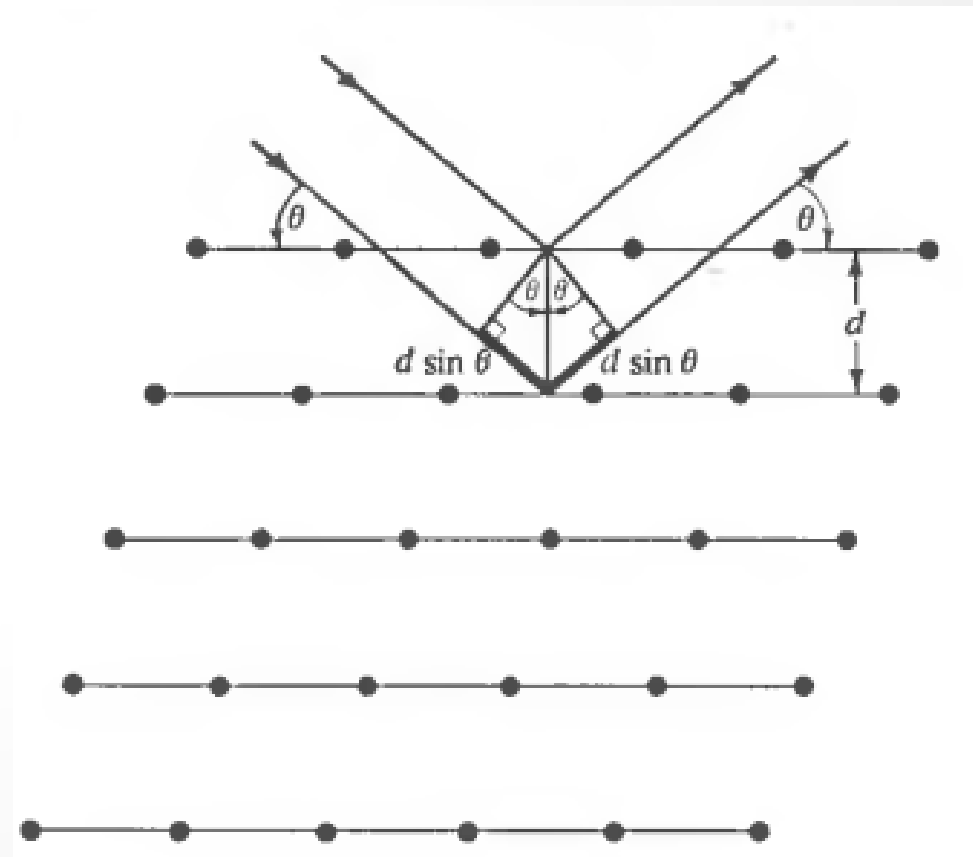
Condiciones de interferencia

- Los picos de interferencia que se general por la red de Bravais.

Históricamente hubo dos formulaciones:

- Bragg: ecuación de la red

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



Métodos experimentales

Condiciones de interferencia

- Los picos de interferencia que se general por la red de Bravais.

Históricamente hubo dos formulaciones:

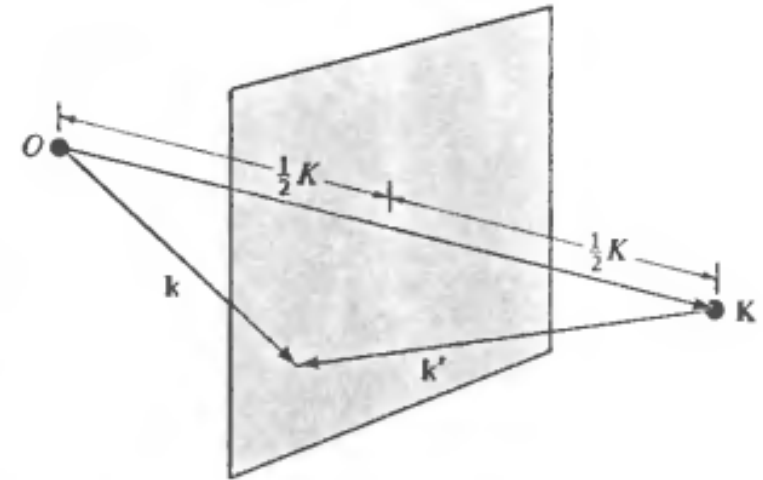
- Von Laue: vector de scattering

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$$

Además (utilizando que $-\mathbf{K}$ también esta en la RD):

$$(\mathbf{k}')^2 = (\mathbf{k} - \mathbf{K})^2 \rightarrow k^2 = k^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{K} + K^2 \quad (|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|)$$

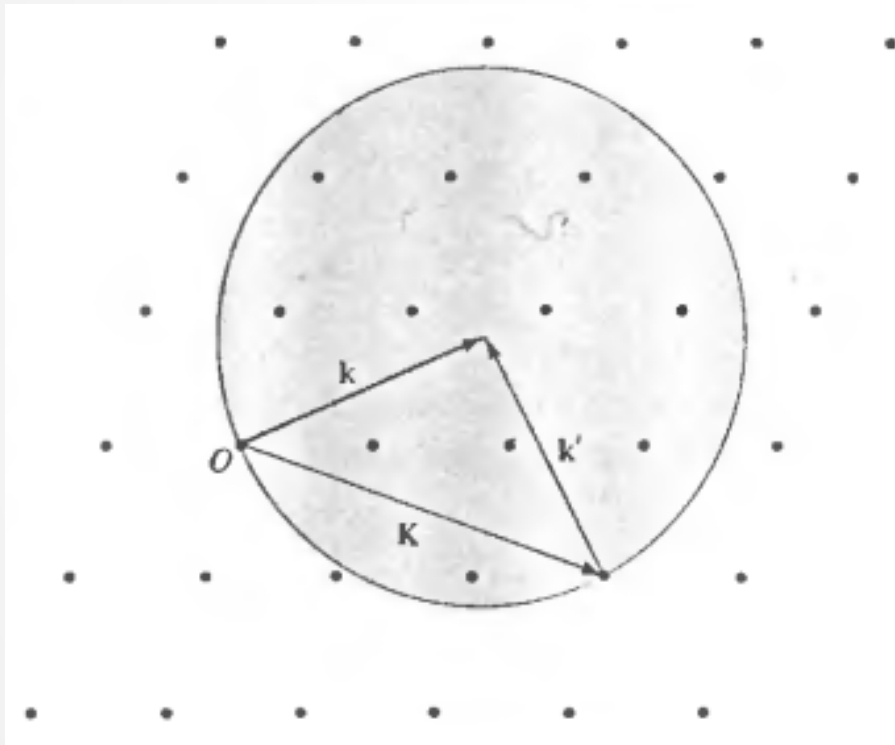
$$\implies \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{K}} = \frac{1}{2}K$$



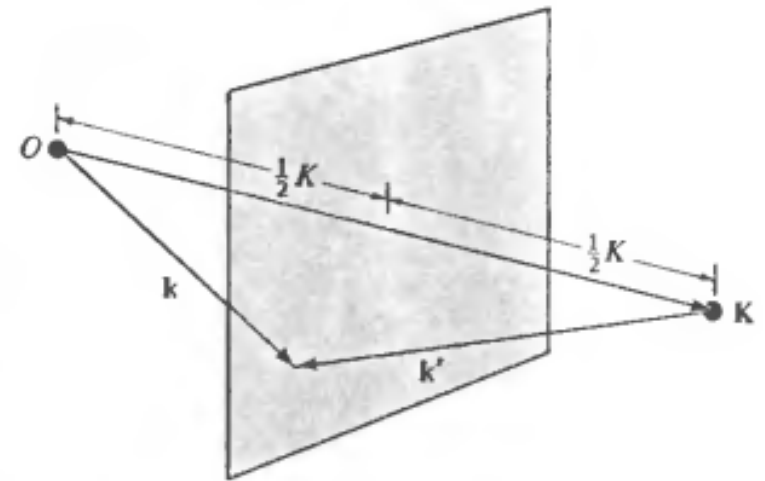
Métodos experimentales

Construcción de Ewald

- Los picos de interferencia que se general por la red de Bravais.



$$\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$$

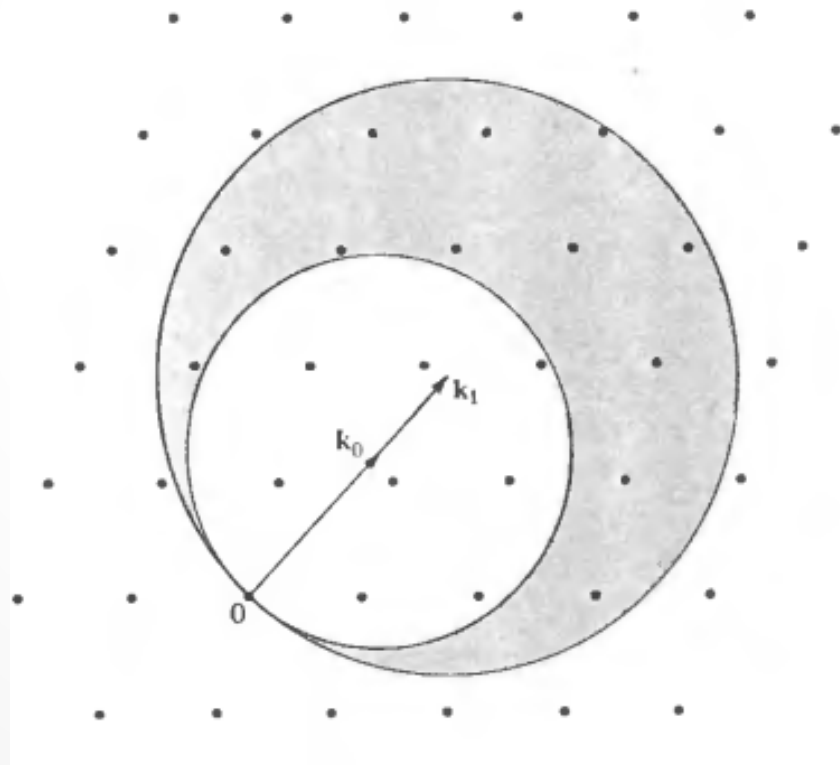


$$\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{K}} = \frac{1}{2}K$$

Métodos experimentales

Métodos

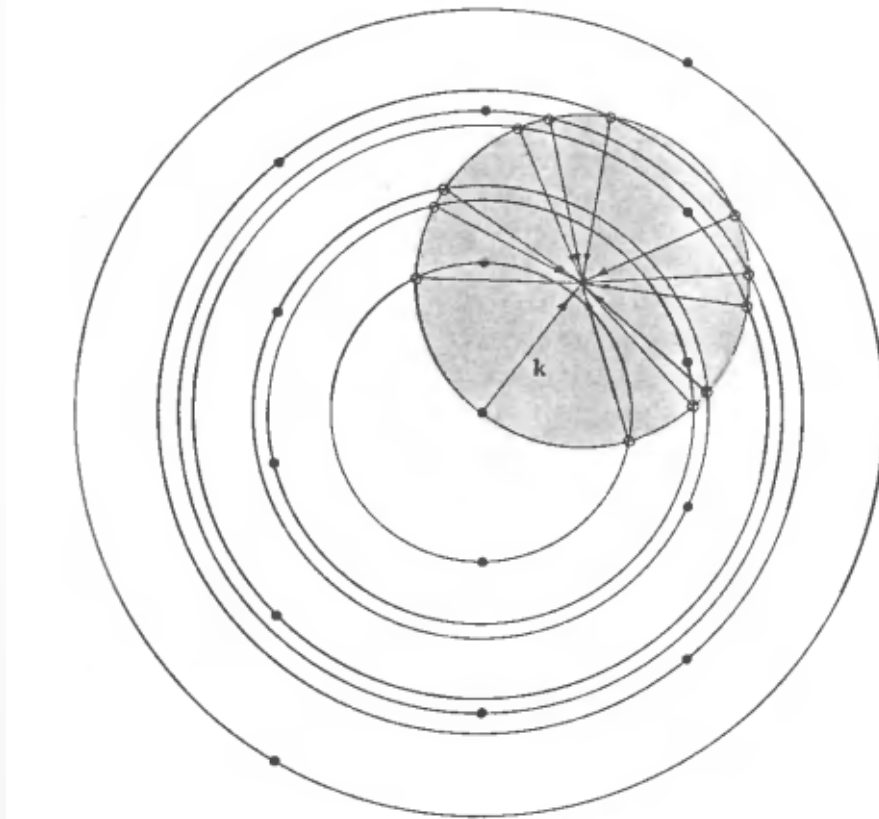
- Método de von Laue: incidir con un espectro continuo en un rango acotado de frecuencias. Es utilizada principalmente para determinar la orientación de la muestra.



Métodos experimentales

Métodos

- Método del cristal rotante: monocromático, pero el cristal puede rotar alrededor de un eje.



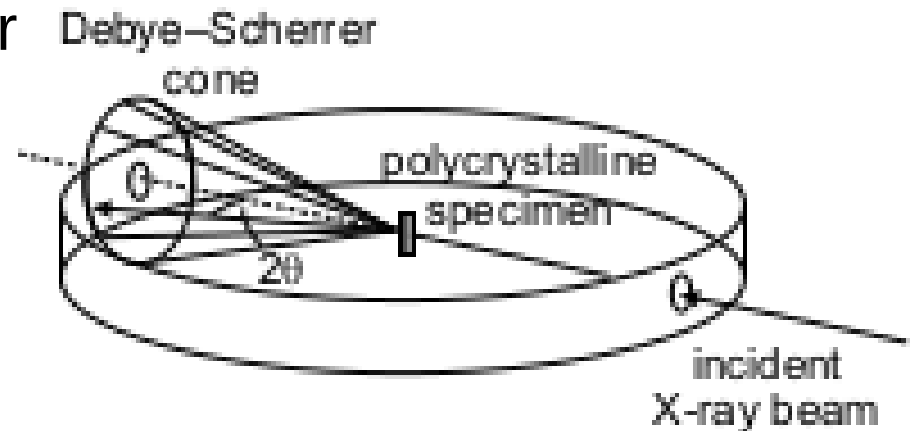
Métodos experimentales

Métodos

- Método de Debye—Scherrer: monocromático, muchos cristales en polvo (o muestras policristalinas). Es análogo a rotar los cristales en todas las direcciones posibles.

Fijando en vector incidente, cada vector recíproco de módulo menor que $2k$ genera un cono de apertura 2θ , tal que

$$K = 2k \sin \frac{\theta}{2}$$



Fin de la clase

¡Muchas gracias!