

CURSUL NR. 2

STUDIUL STRUCTURII SUBSTANTELOR METALICE

Metalul este un ansamblu de doua sisteme de particule:

- sistemul ionilor pozitivi*, situati pe pozitii spatiale aproape fixe;
- sistemul electronilor aproape liberi*.

Pentru a studia proprietatile fizice ale metalului, trebuie cunoscute:

1. *sistemul starilor stationare ale sistemului de electroni*, in conditii date;
2. *aranjamentul (simetria acestuia) static al ionilor*;
3. *dinamica ionilor structurii*.

Aranjamentul spatial static al ionilor determina celelalte doua tipuri de proprietati ale metalului. Acest aranjament spatial al ionilor poate fi studiat prin *difractia* diferitelor tipuri de unde, *interne* sau *externe* metalului, pe structura acestuia, care indeplinesc conditia ca lungimea loe de unda sa fie comparabila cu distanta interatomica. Dintre aceste unde, cele mai des utilizate sunt:

- A. unde externe: 1. *undele asociate fotonilor de raze X* (unde electromagnetice);
2. *unde asociate electronilor sau neutronilor*, sau mai recent *ionilor* si *protonilor* (unde de Broglie);
- B. unde interne: 1. *undele Bloch* care descriu dinamica electronilor in cristal;
2. *undele care descriu propagarea vibratiilor ionilor structurii*;
3. *undele de spin*;
4. *undele de polarizare*, etc.

Studiul structurii metalice prin metoda difractiei de raze X

Experienta arata ca lungimea de unda asociata fotonilor de raze X este de ordinul de marime al distantei interatomice in cristal, $\lambda_{RX} \approx 10^{-10} m$. Radiatiile X constituie acea parte a spectrului radiatiei electromagnetice pentru care schimbul de energie intre materie si radiatie se realizeaza prin cuante (ipoteza lui Planck), iar relatia dintre energia unui foton RX si lungimea de unda asociata, are forma

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \cong 10^4 eV \quad (1)$$

Energiile razelor RX sunt cuprinse in intervalul $[1 \div 100]KeV$. Radiatii X de asemenea energii pot fi generate atat prin decelerarea (franarea) unui fascicul de electroni pe tinte metalice, cat si prin excitatii inelastice ale electronilor de pe paturile interne ale atomilor tinta. In primul proces se obtine un spectru continuu, larg, in timp ce in al doilea, se obtine spectru de linii. De exemplu, fotonul RX obtinut prin bombardarea cu electroni a unei tinte din cupru, reprezinta radiatia K_{α} a cuprului, cu lungimea de unda $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.

Imprastierea radiatiei X pe atom are loc prin ineractiunea fotonilor RX cu electronii atomului, cu care fac schimb de energie si impuls, astfel incat fotonii incidenti isi schimba starea ($\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$). Un front de unde X-ray, incident pe suprafata unui aranjament spatial de atomi, este imprastiat de acesta, astfel incat fiecare atom devine o sursa de radiatie X imprastiat. Pentru un aranjament oarecare, radiatiile X imprastiate de toti atomii interfera in general intr-un mod distructiv. In cazul unui cristal perfect (aranjament spatial cu simetrie, fara defecte si fara impuritati), imprastierea fotonilor X poate fi considerata fara pierderi de energie (elastica). Unda imprastiată este reflectata de atomul imprastietor sub un unghi egal cu unghiul de incidenta. Undele provenite de la atomi din plane paralele, interfera constructiv dand maxime de interferenta, daca distanta dintre plane este astfel incat este indeplinita conditia Bragg

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

unde θ este unghiul de incidenta a radiatiei RX pe cristal, λ este lungimea de unda a radiatiei RX, iar n este un numar intreg. Imaginea obtinuta in detectia radiatiei RX reflectata de structura cristalina a metalului, reprezinta un ansamblu de maxime. Distributia acestor maxime reflecta distributia atomilor pe pozitii spatiale in planele cristaline, iar intensitatea lor depinde de natura atomilor reflectatori si de numarul acestora.

Consideram fotonul RX incident ca fiind descris (in punctul de vector de pozitie \vec{r}) de unda

$$\Psi_o = A_o \exp i[\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t] \quad (3)$$

in care:

- A_o reprezinta amplitudinea undei;

- \vec{k} este vectorul de unda al fotonului incident;

- $\omega = 2\pi\nu = 2\pi \frac{c}{\lambda}$; ν, λ reprezinta frecventa, respectiv lungimea de

unda asociate fotonului, iar fotonul imprastiat (reflectat), in acelasi punct, descris de unda

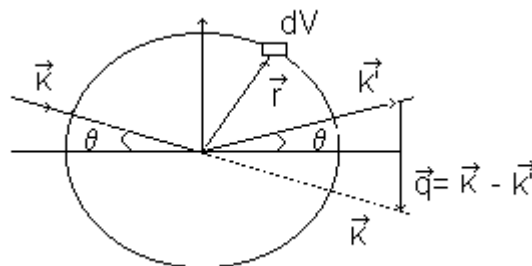
$$\Psi_r = A_r \exp i[\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega t] \quad (4)$$

In aproximatia imprastierii elastice, frecventa fotonului imprastiat este aceeasi cu cea a fotonului incident, iar $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = k$. Vectorul $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ se

numeste vector de imprastiere (Fig.1), iar in cazul imprastierii elastice are expresia

$$|\vec{q}| = q = 2k \sin \theta = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (5)$$

Fig.1. Geometria imprastierii elastice a razelor X



Diferenta de faza dintre undele celor doi fotoni este

$$\Delta\Phi = (\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r} = \vec{q} \cdot \vec{r} \quad (6)$$

Daca cele doua unde provin de la doi atomi imprastietori, atunci diferenta de faza depinde de distanta \vec{r} dintre acestia.

Factorul de forma si factorul de structura in imprastierea de raze X

In imprastierea de raze X, rolul esential il are distributia spatiala a electronilor, caracterizata prin densitatea de electroni asociata fiecarei pozitii cristaline, definita prin numarul de electroni din unitatea de volum.

Consideram un ansamblu de electroni de volum V , in care electronii sunt distribuiti cu densitatea $\rho(\vec{r})$. Numarul de electroni din volumul elementar dV , situat la distanta \vec{r} (Fig.1), este $dQ = \rho(\vec{r})dV$. Consideram deasemenea, un electron situat in originea sistemului axelor de coordonate, iar unda asociata fotonului imprastiat de electronul din origine de forma

$$\Psi_o = A_o \exp i[\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega t] \quad (7)$$

Unda imprastiată de numarul de electroni dQ din dV , are forma

$$\Psi = \rho(\vec{r})dV \times A_o \exp i[\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega t + \Phi(\vec{r})] \quad (8)$$

unde $\Phi(\vec{r})$ este diferenta de faza dintre undele imprastiate de cei doi centri.

Numarul actelor de imprastiere unielectronica din volumul elementar dV , este

$$\begin{aligned} dR(q, \vec{r}) &= \frac{\rho(\vec{r})dV \times A_o \exp i[\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega t + \Phi(\vec{r})]}{A_o \exp i[\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega t]} \\ &= \rho(\vec{r})dV \exp i[\Phi(\vec{r})] = \rho(\vec{r})dV \exp i\vec{q} \cdot \vec{r} \end{aligned} \quad (9)$$

iar din intreg volumul V , se obtine prin integrare

$$\mathbf{R}(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) [\exp i\vec{q} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \quad (10)$$

Numarul actelor de imprastiere unielectronica pe unitatea de volum, este

$$\rho(\mathbf{q}) = \frac{\mathbf{R}(\mathbf{q})}{V} = \frac{1}{V} \int_V \rho(\vec{r}) [\exp i\vec{q} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \quad (11)$$

Tinand cont de definitia data anterior, $\rho(\mathbf{q})$ reprezinta numarul de unde unielectronice (caracterizate prin amplitudine), difractate de unitatea de volum a distributiei de electroni. Intensitatea radiatiei difractate (marimea masurabila) este proportionala cu patratul lui $\rho(\mathbf{q})$, si anume

$$I \sim |\rho(\mathbf{q})|^2 \quad (12)$$

De remarcat:

1. $\rho(\mathbf{q})$ este o masura a intensitatii radiatiei difractate; maximele de difractie inregistrate corespund unor puncte din reseaua reciproca, desi ele reflecta simetria distributiei atomilor in spatiul real;
2. $\rho(\mathbf{q})$ definit de relatia (11) reprezinta transformata Fourier a densitatii de electroni $\rho(\vec{r})$ din spatiul real.

Evaluam intensitatea maximelor de difractie pentru o structura cristalina perfecta, avand N celule elementare si s atomi pe celula elementara, astfel incat se poate scrie

$$V = N \sum_{j=1}^s v_j \quad (13)$$

v_j fiind volumul atomului j . Definim densitatea de electroni a structurii prin contributia aditiva a tuturor atomilor structurii,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=1}^s \rho(\vec{r} - \vec{r}_\alpha - \vec{r}_j) \quad (14)$$

unde $\rho(\vec{r} - \vec{r}_\alpha - \vec{r}_j)$ reprezinta densitatea de electroni la atomul j din celula α .

Evaluam $\rho(\mathbf{q})$:

$$\rho(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=1}^s \int_V \rho(\vec{r} - \vec{r}_\alpha - \vec{r}_j) [\exp i\vec{q} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \quad (15)$$

Utilizand schimbarea de variabila $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha - \vec{r}_j$, $\vec{r} = \vec{r}' + \vec{r}_\alpha + \vec{r}_j$, $d\vec{r} = d\vec{r}'$, se obtine

$$\rho(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=1}^s \exp i\vec{q} \cdot (\vec{r}_\alpha + \vec{r}_j) \int_V \rho(\vec{r}') [\exp i\vec{q} \cdot \vec{r}'] d\vec{r}' \quad (16)$$

In cristallul metalic, toti atomii sunt identici si putem considera $v_j = v_{at}$ pentru oricare j , $\rho(\vec{r}') = \rho_{at}(\vec{r}')$ si $V = Nsv_{at}$. Se obtine

$$\rho(\mathbf{q}) = \frac{1}{Ns} \sum_{\alpha=1}^N (\exp i\vec{q} \cdot \vec{r}_{\alpha}) \sum_{j=1}^s (\exp i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \frac{1}{v_{at}} \int \rho_{at}(\vec{r}') [\exp i\vec{q} \cdot \vec{r}'] d\vec{r}' \quad (17)$$

In aceasta expresie factorii au urmatoarea semnificatie:

$$\sum_{\alpha=1}^N (\exp i\vec{q} \cdot \vec{r}_{\alpha}) = N\delta_{\vec{q}, \vec{g}} \quad (18)$$

unde \vec{g} este vector al retelei reciproce. Integrala

$$\frac{1}{v_{at}} \int \rho_{at}(\vec{r}') [\exp i\vec{q} \cdot \vec{r}'] d\vec{r}' = \rho_{at}(\mathbf{q}) \quad (19)$$

reprezinta transformata Fourier a densitatii de electroni in atom. In sfarsit, definim factorul de structura (sau factorul geometric)

$$\mathbf{S}(\mathbf{q}) = \frac{1}{s} \sum_{j=1}^s (\exp i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \quad (20)$$

Se obtine amplitudinea radiatiei difractate de unitatea de volum a cristallului, $\rho(\mathbf{q})$,

$$\rho(\mathbf{q}) = \rho_{at}(\mathbf{q}) \mathbf{S}(\mathbf{q}) \quad (21)$$

Intensitatea radiatiei difractate are expresia

$$I \sim |\rho_{at}(\mathbf{q}) \mathbf{S}(\mathbf{q})|^2 \quad (22)$$

- $\rho_{at}(\mathbf{q})$ se numeste factor de forma (sau factor atomic) si defineste contributia electronilor din atom la amplitudinea, respectiv la intensitatea radiatiei X difractate;

- $\mathbf{S}(\mathbf{q})$ se numeste factor de structura (sau factor geometric) si defineste contributia aranjamentului spatial al atomilor la amplitudinea, respectiv la intensitatea radiatiei X difractate.