

Curs 2

Studiul experimental al structurii cristaline

➤ Metoda difracției

Metoda utilizează un fascicul de unde incidente pe cristal și constă în detectarea fasciculului undelor difractate de cristal; imaginea de difracție este o colecție de picuri Bragg (maxime de difracție obținute prin interferența constructivă (coerentă) a undelor difractate de planele de atomi din volumul cristalului).

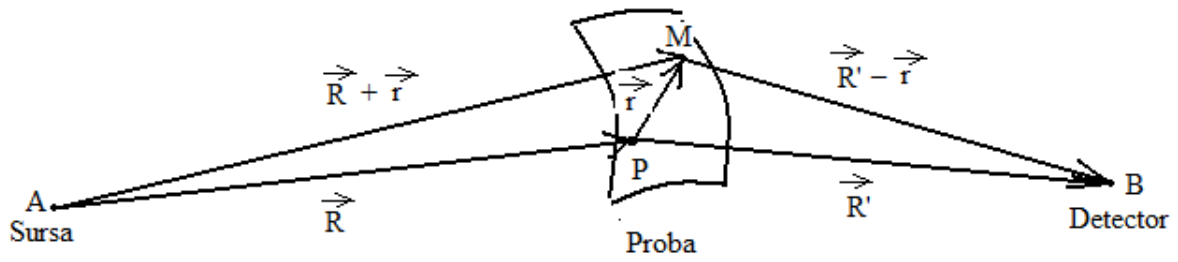
Condiția producerii fenomenului de difracție este aceea ca lungimea de undă a unei să fie comparabilă cu distanțele interatomice, $\lambda \sim a$. Astfel, deoarece în cristale, $a \sim 10^{-10} \text{ m}$ (Å), radiația electromagnetică adecvată pentru studiul cristalelor prin difracție, este radiația X (exemplu radiația $K_{\alpha} = 1.54 \text{ Å}$, cu energia $h\nu = h\frac{c}{\lambda} = 8.06 \text{ keV}$). De asemenea, se poate utiliza un fascicul de particule de Broglie (ex. electroni, neutroni), pentru care lungimea de undă îndeplinește această condiție, $\lambda = \frac{h}{p} \sim a$.

Particule și radiații adecvate studiului cristalelor prin difracție

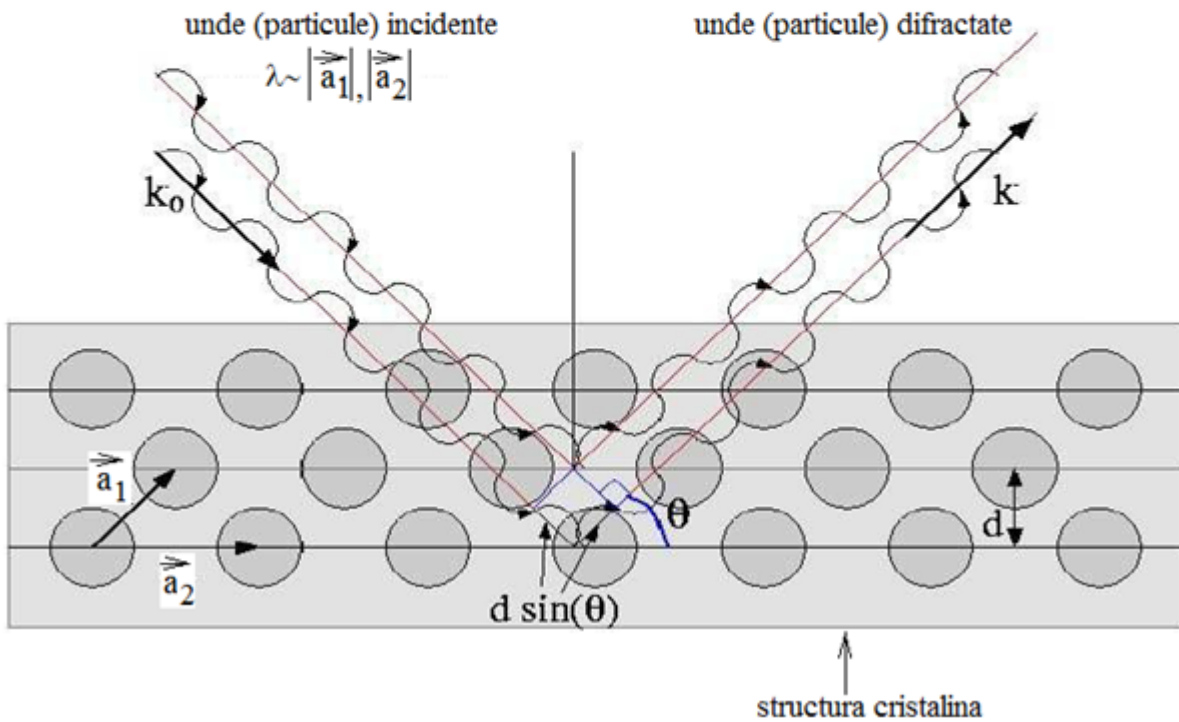
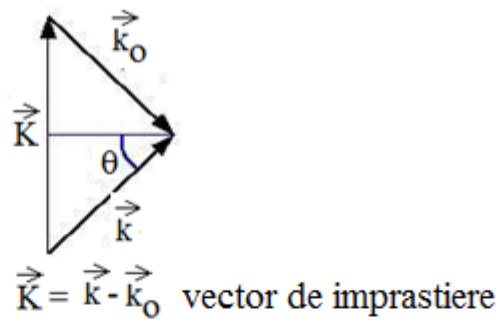
	X-rays	Neutrons	Electrons
Sarcina	0	0	-e
Masa	0	$1.67 \times 10^{-27} \text{ Kg}$	$9.11 \times 10^{-31} \text{ Kg}$
Energie tipică	10 keV	0.03 eV	100 keV
λ tipic	1 Å	1 Å	0.05 Å
Adâncimea de patrundere	100 μm	5 cm	1 μ
Factor de formă atomic f , tipic	10^{-3} Å	10^{-4} Å	10 Å

➤ Principiul difracției

- Experimentul de difracție



Principiul metodei de difracție



Condiția de interferență constructivă (maxim) a undelor difractate. Condiția Bragg $2d \sin \theta = \lambda$

Interferenta constructiva a undelor (particulelor) difractate pe plane succesive de atomi, inregistrata pe un ecran ca pic (maxim) de difractie, are loc daca este indeplinita *conditia Bragg*:

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

La distante mari de sursa,

$$|\vec{R}| \gg |\vec{r}|$$

amplitudinea unei unde incidente pe proba, este

$$A_M = A_0 e^{i[\vec{k}_0(\vec{R}+\vec{r})-\omega_0 t]}$$

Conform Principiului Hygins, toate punctele tinte (atomi in cristal) devin centre de imprastiere, de la care vor porni unde difractate; intr-un punct B de pe ecran, se detecteaza unde provenite din interferenta constructiva (maxim) a diverselor unde difractate de intreaga proba, in care centrii de imprastiere (atomii) sunt distribuiti cu densitatea $\rho(\vec{r})$. Amplitudinea totala difractata este astfel

$$A_B(\vec{R}') \propto \int A_M \rho(\vec{r}) \frac{e^{i\vec{k}(\vec{R}'-\vec{r})}}{|\vec{R}'-\vec{r}|} d\vec{r}$$

$$A_B(\vec{R}') \propto A_0 e^{i(\vec{k}_0\vec{R}+\vec{k}\vec{R}'-\omega_0 t)} \int \rho(\vec{r}) \frac{e^{-i(\vec{k}-\vec{k}_0)\vec{r}}}{|\vec{R}'-\vec{r}|} d\vec{r}$$

La distante macroscopice de detectie, $R' \gg r$, astfel incat

$$A_B(\vec{R}') \propto \frac{A_0 e^{i(\vec{k}_0\vec{R}+\vec{k}\vec{R}'-\omega_0 t)}}{R'} \int \rho(\vec{r}) e^{-i(\vec{k}-\vec{k}_0)\vec{r}} d\vec{r}$$

Intensitatea fasciculului difractat, detectata cand este indeplinita conditia Bragg, este

$$I_B \propto |A_B|^2$$

$$I_B \propto \frac{|A_0|^2}{R'^2} \left| \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\vec{r}} d\vec{r} \right|^2 = \frac{|A_0|^2}{R'^2} |\rho(\vec{K})|^2$$

Funcția

$$\rho(\vec{K}) = \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\vec{r}} d\vec{r}$$

este *transformata Fourier a densitatii de atomi* imprastietori.

➤ **Transformata Fourier a densitatii de atomi**

Densitatea de atomi $\rho(\vec{r})$ in cristal are proprietatea de invarianta la translatie,

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{R}_m)$$

Cu vectorul de translatie $\vec{R}_m = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3$; $m_1, m_2, m_3 \in Z$ si care poate fi exprimata prin seria Fourier

$$\rho(\vec{r}) = \sum_n \rho_n e^{i\vec{G}_n \vec{r}}$$

Conditia de invarianta la translatie devine:

$$\sum_n \rho_n e^{i\vec{G}_n \vec{r}} = \sum_n \rho_n e^{i\vec{G}_n (\vec{r} + \vec{R}_m)}$$

si este satisfacuta pentru $\vec{G}_n \vec{R}_m = p2\pi$, cu $p \in Z$

Alegem \vec{G}_n intr-o baza de vectori $\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3$, astfel incat

$$\vec{G}_n = n_1 \vec{g}_1 + n_2 \vec{g}_2 + n_3 \vec{g}_3$$

$$\vec{G}_n \vec{R}_m = (n_1 \vec{g}_1 + n_2 \vec{g}_2 + n_3 \vec{g}_3) \cdot (m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3) = p2\pi$$

Relatia se verifica daca sunt indeplinite conditiile:

$$\vec{g}_1 \vec{a}_1 = 2\pi \quad \vec{g}_1 \vec{a}_2 = 0 \quad \vec{g}_1 \vec{a}_3 = 0$$

$$\vec{g}_2 \vec{a}_1 = 0 \quad \vec{g}_2 \vec{a}_2 = 2\pi \quad \vec{g}_2 \vec{a}_3 = 0$$

$$\vec{g}_3 \vec{a}_1 = 0 \quad \vec{g}_3 \vec{a}_2 = 0 \quad \vec{g}_3 \vec{a}_3 = 2\pi$$

sau $\vec{g}_i \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$, $\delta_{ij} = 1$ ptr $i = j$, $\delta_{ij} = 0$ ptr $i \neq j$; $i, j = 1, 2, 3$. Vectorii $\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3$ formeaza un set ortonormat si pot fi definiti:

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

$$|\vec{g}_1| = \frac{2\pi}{a_1}; |\vec{g}_2| = \frac{2\pi}{a_2}; |\vec{g}_3| = \frac{2\pi}{a_3}$$

Vectorii $\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3$ se numesc *vectori reciproci*. Pe acesti vectori se poate construi o retea numita *reteaua reciproca* a retelei directe definita de vectorii $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. Celula unitate construita cu acesti vectori este *celula primitiva* (sau elementara) a retelei reciproce si are volumul (RR-retea reciproca, RD- retea directa)

$$\Omega_{RR} = |\vec{g}_1 \cdot (\vec{g}_2 \times \vec{g}_3)| = \frac{(2\pi)^3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_{RD}}$$

- Pentru orice structura reala se poate construi reteaua reciproca;
- Reteaua directa si reteaua reciproca au acelasi grup de simetrie;
- Cele doua retele pot fi retele Bravais diferite;

Rescriem intensitatea undelor difractate, inlocuind $\rho(\vec{r})$,

$$I_B \propto \frac{|A_0|^2}{R'^2} \left| \int \sum_n \rho_n e^{-i(\vec{K}-\vec{G}_n)\vec{r}} d\vec{r} \right|^2$$

$$I_B \propto \frac{|A_0|^2}{R'^2} \left| \sum_n \rho_n \int e^{-i(\vec{K}-\vec{G}_n)\vec{r}} d\vec{r} \right|^2$$

$$I_B \propto \frac{|A_0|^2}{R'^2} \left| \sum_n \rho_n V \delta_{\vec{K}, \vec{G}_n} \right|^2$$

$$\int e^{-i(\vec{K}-\vec{G}_n)\vec{r}} d\vec{r} = V \delta_{\vec{K}, \vec{G}_n}$$

Intensitatea undelor difractate este maxima daca vectorul de imprastiere \vec{K} este egal cu un vector al retelei reciproce \vec{G}_n , si deoarece maximul de difractie corespunde conditiei Bragg $2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$, putem nota $\vec{G}_n \equiv \vec{G}_{hkl}$.

Pentru rețeaua infinită, $n \rightarrow \infty$, $\sum \mathcal{F}_n \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F} d\vec{r}$

$$\rho(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\vec{G}_n) e^{i\vec{G}_n \vec{r}} d\vec{r} = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\vec{G}_{hkl}) e^{i\vec{G}_{hkl} \vec{r}} d\vec{r} = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\vec{K}) e^{i\vec{K} \vec{r}} d\vec{r}$$

Funcția

$$\rho(\vec{K}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \vec{r}} d\vec{r}$$

reprezintă *transformata Fourier a densității de atomi* din RD.

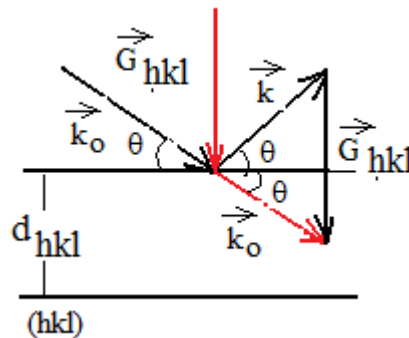
➤ **Condiția de difracție**

- condiția de difracție Laue (in RR):

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}_{hkl}$$

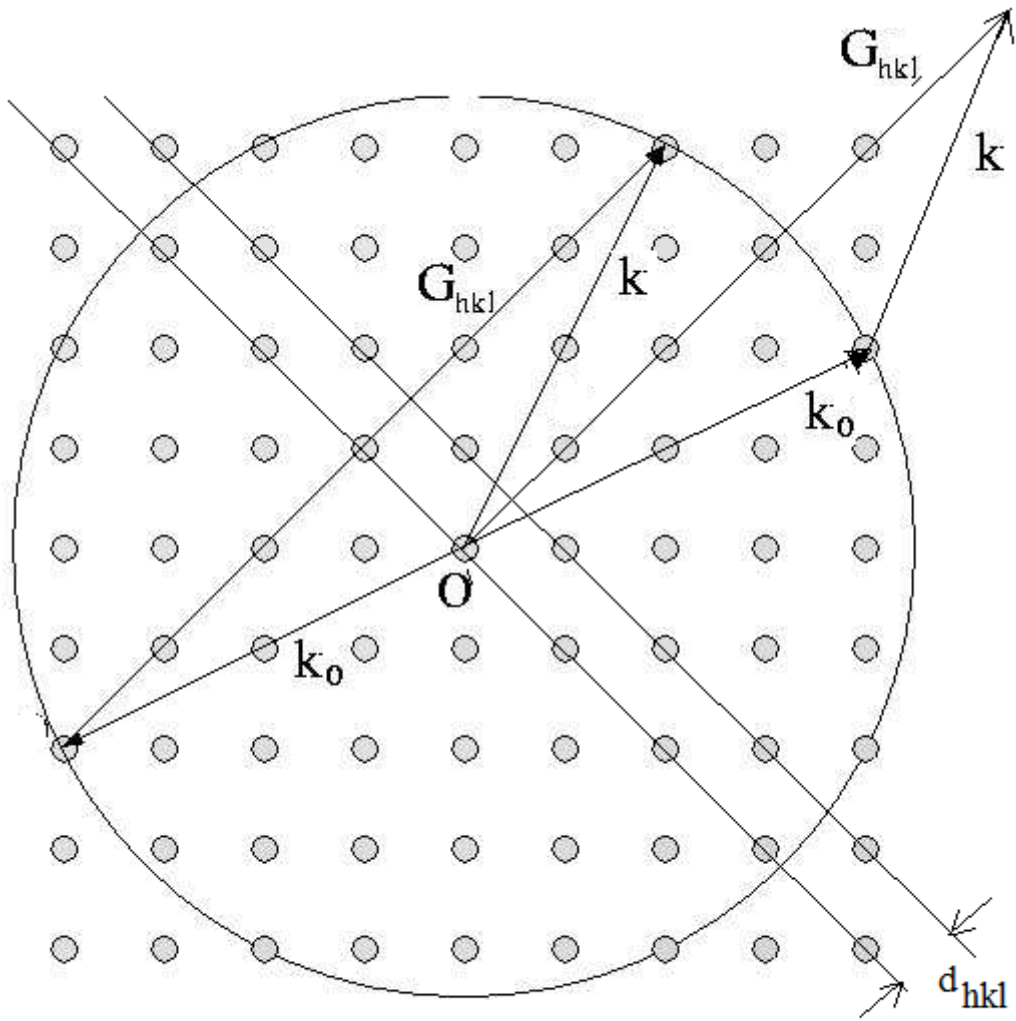
- condiția de difracție Bragg (in RD):

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$$



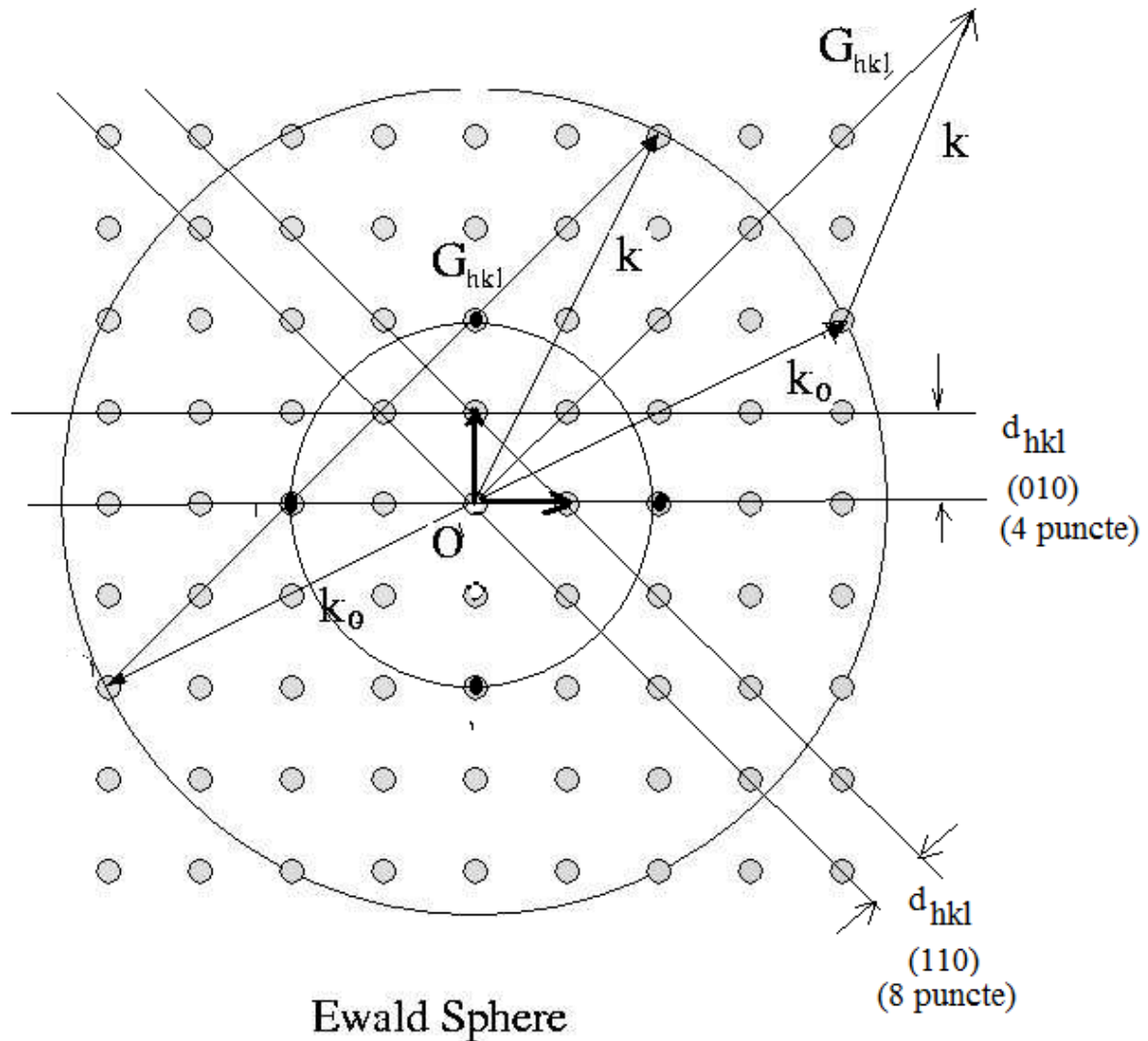
Condiția de difracție Laue

➤ **Construcția sferei Ewald**



Ewald Sphere

Sfera Ewald construita in spatiul reciproc, cu raza \vec{k}_0 ; radiatia incidenta pe planul (hkl) din retea directa



Sfera Ewald este construita in spatiul reciproc, cu raza \vec{k}_0 ; vor da imagine de difractie, toate nodurile (atomii) de pe sfera, pentru care este indeplinita conditia Laue. Intensitatea maximelor de difractie si simetria dispunerii lor este caracteristica fiecarei structuri (familii de plane $\{hkl\}$).

- Conditia $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}_{hkl}$ constituie **conditia de difractie Laue**;
- Imaginea de difractie contine maxime de difractie; dispunerea (pozitia) acestora depinde de dispunerea planelor cristaline din RD, si deci de simetria dispunerii atomilor in cristal;
- Intensitatea maximului de difractie , $I_B \propto |\rho(\vec{K})|^2$, furnizeaza informatii despre Transformata Fourier a densitatii de atomi din RD. Datele experimentului de difractie se obtin in spatiul reciproc, RR.

- Densitatea de atomi este o functie reala, $\rho(\vec{r}): \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$;

$$\rho(\vec{r}) = \sum_n \rho_{hkl} e^{i\vec{G}_{hkl}\vec{r}}$$

$$\rho^*(\vec{r}) = \sum_n \rho_{hkl}^* e^{-i\vec{G}_{hkl}\vec{r}}$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^*(\vec{r})$$

$$\rho_{hkl} = \rho_{hkl}^*$$

$$hkl \rightarrow -h - k - l$$

Imaginea de difractie contine atat maximele corespunzatoare vectorului de imprastiere \vec{G}_{hkl} , cat si pe cele corespunzatoare vectorului de imprastiere \vec{G}_{-h-k-l} . Imaginea de difractie contine un numar dublu de maxime permise de simetria cristalului. (Imaginea de difractie are un centru de inversie, chiar si pentru cristale care nu au centru de inversie).

Completari

➤ Semnificatia fizica a TF $\rho(\vec{K})$

- **Vectorii primitivi ai retelei reciproce. Distanța interplanara d_{hkl}**

- **Structura cubica simpla**

Vectorii primitivi RD:

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}; \vec{a}_2 = a\hat{y}; \vec{a}_3 = a\hat{z}$$

Vectorii primitivi RR:

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x}; \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y}; \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{z}$$

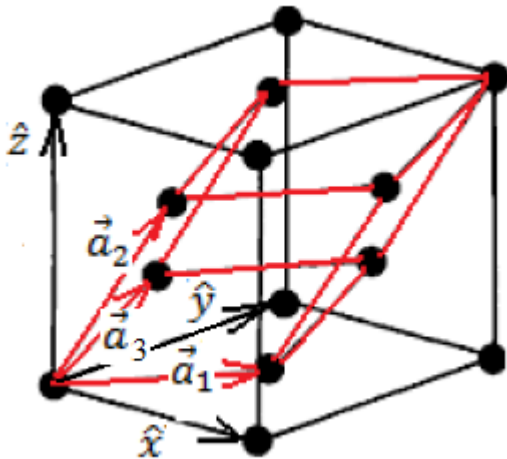
Vectorul retelei reciproce:

$$\vec{G}_{hkl} = h \vec{g}_1 + k \vec{g}_2 + l \vec{g}_3$$

Distanța dintre plane succesive (hkl), d_{hkl} ,

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

- Structura cubica CFC



Vectorii primitivi RD:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}); \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}); \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x})$$

Vectorii primitivi RR:

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}); \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}); \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z})$$

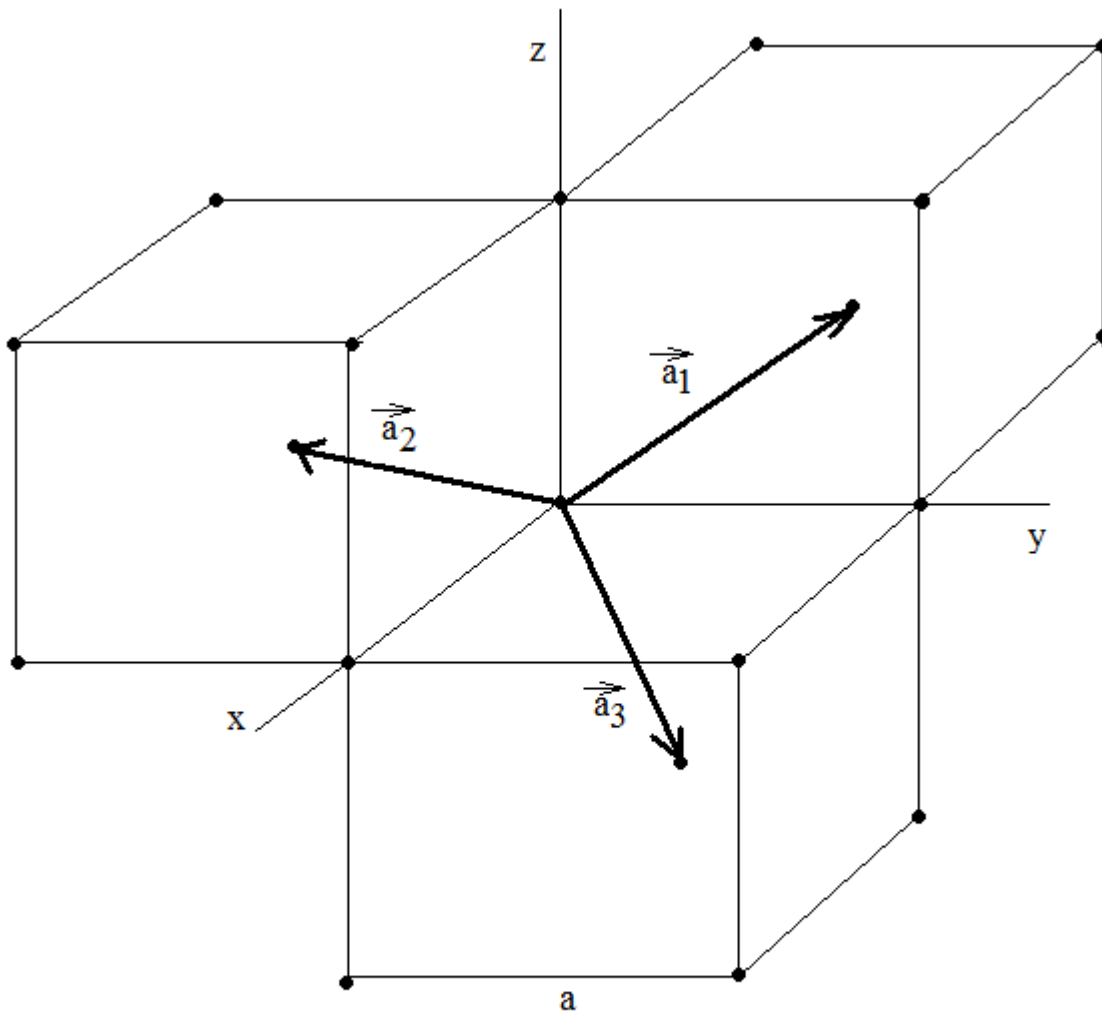
Vectorul rețelei reciproce:

$$\vec{G}_{hkl} = h \vec{g}_1 + k \vec{g}_2 + l \vec{g}_3$$

Distanța dintre plane succesive (hkl), d_{hkl} ,

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|} = \frac{a}{\sqrt{(-h+k+l)^2 + (h-k+l)^2 + (h+k-l)^2}}$$

- Structura cubica CVC



\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3 vectorii primitivi

Vectorii primitivi RD:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}); \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}); \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$

Vectorii primitivi RR:

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}(\hat{y} + \hat{z}); \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{z} + \hat{x}); \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y})$$

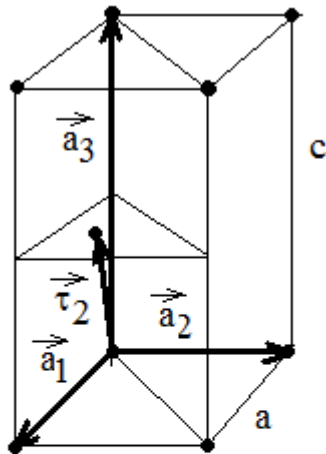
Vectorul rețelei reciproce

$$\vec{G}_{hkl} = h \vec{g}_1 + k \vec{g}_2 + l \vec{g}_3$$

Distanța dintre plane succesive (hkl) , d_{hkl} ,

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|} = \frac{a}{\sqrt{(k+l)^2 + (l+h)^2 + (h+k)^2}}$$

- Structura HC



celula primitiva
baza formata din 2 atomi

\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3 vectorii primitivi

$\vec{\tau}_1 = \vec{0}$ $\vec{\tau}_2 = \frac{2}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2 + \frac{1}{2}\vec{a}_3$ vectorii bazei

Vectorii primitivi RD:

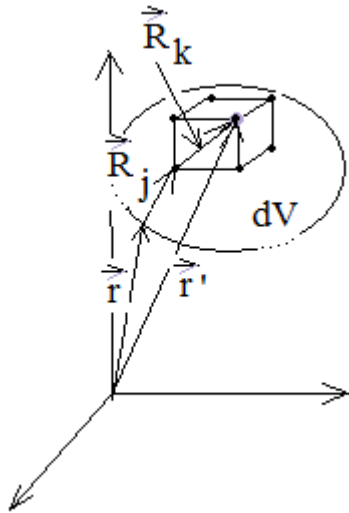
$$\vec{a}_1 = a\hat{x}; \vec{a}_2 = a\hat{y}; \vec{a}_3 = c\hat{z}$$

Vectorii primitivi RR:

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x}; \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y}; \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{c}\hat{z}$$

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

➤ Factorul de structura pentru difracția X-rays



$$\vec{r} = \vec{r}' - \vec{R}_j - \vec{R}_k$$

Densitatea de centri imprastietori (electroni) intr-un punct din cristal este superpozitia densitatilor de electroni ale tuturor atomilor:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V_{crist}} \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{1}{V_{crist}} \sum_j^N \sum_k^s \rho_{jk}(\vec{r}')$$

N este numarul de celule elementare din cristal, s este numarul de atomi din celula elementara. Densitatea de electroni depinde semnificativ de pozitie, numai in volumul atomului:

$$\rho(\vec{K}) = \frac{1}{V_{crist}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\sum_j^N \sum_k^s \rho_{jk}(\vec{r}) \right] e^{-i\vec{K}\vec{r}} d\vec{r}$$

$$\rho(\vec{K}) = \frac{1}{V_{crist}} \sum_j^N \sum_k^s \int \rho_{atom}(\vec{r}') e^{-i\vec{K}(\vec{r}' - \vec{R}_j - \vec{R}_k)} d\vec{r}'$$

$$\rho(\vec{K}) = \frac{1}{V_{crist}} \sum_j^N e^{i\vec{K}\vec{R}_j} \sum_k^s e^{i\vec{K}\vec{R}_k} \int \rho_{atom}(\vec{r}') e^{-i\vec{K}\vec{r}'} d\vec{r}'$$

Se definește **factorul de forma atomic**, intensitatea difractata ($\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}_{hkl}$), de un atom:

$$f_k = \int \rho_{atom}(\vec{r}') e^{-i\vec{G}_{hkl}\vec{r}'} d\vec{r}'$$

$$\sum_j^N e^{i\vec{G}_{hkl}\vec{R}_j} = N; V_{crist} = NV_{celula\ elementara}$$

$$\rho(\vec{G}_{hkl}) = \frac{1}{V_{celula\ elementara}} \sum_k^s f_k e^{i\vec{G}_{hkl}\vec{R}_k}$$

$$\rho(\vec{G}_{hkl}) = \frac{1}{V_{cel\ elem}} F_{hkl}$$

Se definește **factorul de structura** (sau factorul geometric) ca intensitatea difractată de atomii din celula elementară:

$$F_{hkl} = \sum_k^s f_k e^{i\vec{G}_{hkl}\vec{R}_k}$$

$$I_B \propto \frac{|A_0|^2}{R'^2} |F_{hkl}|^2$$

Transformata Fourier a densității de centri de împrăștiere din cristal, este factorul de structura; transformata Fourier a densității de electroni în atom, este factorul de formă atomic.

- Pentru structura cubică simplă (1 atom/celula elementară) ; factorul de structura este numeric egal cu factorul atomic, pentru orice set de indici h, k, l

$$F_{hkl} = f e^{i\frac{2\pi}{a}(h\hat{x}+k\hat{y}+l\hat{z})(0.a\hat{x}+0.a\hat{y}+0.a\hat{z})}$$

$$ReF_{hkl} = f \cos 0 = f$$

- Pentru structura CFC (4 atomi/celula elementară, atomi identici):

$$F_{hkl} = f \left[e^{i\frac{2\pi}{a}[h(\hat{x}+\hat{y}-\hat{z})+k(-\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})+l(\hat{x}+\hat{y}-\hat{z})]} \left[0(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})+\frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y})+\frac{a}{2}(\hat{y}+\hat{z})+\frac{a}{2}(\hat{z}+\hat{x}) \right] \right]$$

$$ReF_{hkl} = f [1 + \cos(h+k)\pi + \cos(k+l)\pi + \cos(l+h)\pi]$$

Se obtin maxime de difractie pentru difractia pe planele (h, k, l) , pentru care indicii h, k, l sunt toti numere pare (ex. 2,0,0 sau 2,2,0) sau toti impari (1,0,0) (1,1,0), (1,1,1);

- Pentru structura CVC (2 atomi/celula elementara, atomi identici):

$$F_{hkl} = f \left[e^{i \frac{2\pi}{a} [h(\hat{y} + \hat{z}) + k(\hat{z} + \hat{x}) + l(\hat{x} + \hat{y})]} \left[0(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) + \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \right] \right]$$

$$ReF_{hkl} = f [1 + \cos(h + k + l) \pi]$$

Se obtin maxime de difractie pentru difractia pe planele (h, k, l) , pentru care indicii h, k, l sunt toti numere pare (ex. 2,0,0 sau 2,2,0) sau 2 impari si 1 par (2,0,0) (1,1,0), (1,1,2);

- **Structura HC** (2 atomi/celula elementara, atomi identici):

$$F_{hkl} = f \left[e^{i 2\pi \left[\frac{h}{a} \hat{x} + \frac{k}{a} \hat{y} + \frac{l}{c} \hat{z} \right]} \left[0(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) + \frac{2a}{3} \hat{x} + \frac{a}{3} \hat{y} + \frac{c}{2} \hat{z} \right] \right]$$

$$ReF_{hkl} = f \left[1 + \cos \left(\frac{2h}{3} + \frac{k}{3} + \frac{l}{2} \right) 2\pi \right]$$

Conditia de maxim este $\left(\frac{2h}{3} + \frac{k}{3} + \frac{l}{2} \right) = \text{numar intreg par.}$

➤ **Identificarea structurii si indexarea picurilor imaginii de difractie**

h, k, l	$h^2 + k^2 + l^2$	$\cos(h + k) \pi = \cos(k + l) \pi = \cos(l + h) \pi$ $h^2 + k^2 + l^2$ CFC	$\cos(h + k + l) \pi$ $h^2 + k^2 + l^2$ CVC
100	1		
110	2		2
111	3	3	

200	4	4	4
210	5		
211	6		6
220	8	8	8
221,3 00	9		
310	10		10
311	11	11	
222	12	12	12
320	13		
321	14		14

$$h, k, l \rightarrow d_{hkl} \leftarrow \theta$$

Pentru identificarea structurii si indexarea picurilor (a planelor):

- ✓ se citesc pozitiile $2\theta_i, i = 1, 2, 3, \dots$ ale picurilor in ordinea crescatoare a unghiului;
- ✓ se compara valoarea raportului $\frac{\sin 2\theta_i}{\sin 2\theta_{i-1}}$ cu cea a raportului $\frac{(h^2+k^2+l^2)_i}{(h^2+k^2+l^2)_{i-1}}$ pentru

fiecare din cele trei structuri;

- ✓ se selecteaza valorile h, k, l pentru care cele doua valori se suprapun; se identifica structura, iar valorile h, k, l indexeaza picurile considerate.