

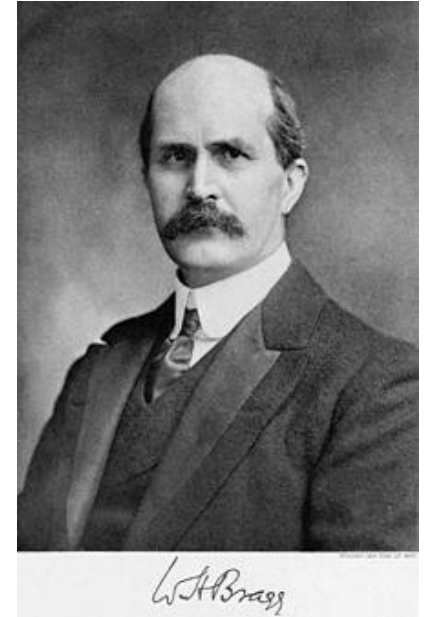
# CAPITOLO 2

## IL RETICOLO RECIPROCO

# 2.1 LA DIFFRAZIONE DI BRAGG

La struttura cristallina di un solido viene studiata per mezzo della diffrazione di fotoni, neutroni ed elettroni.

W. L. Bragg ha fornito una spiegazione semplice dei fasci diffratti da un cristallo. La derivazione fornita da Bragg è semplice, ma convincente nella misura in cui riproduce i risultati corretti.



Supponiamo che le onde incidenti siano riflesse specularmente da piani paralleli di atomi del cristallo, dove ciascun piano riflette solo una frazione molto piccola della radiazione. Nella riflessione speculare l'angolo di incidenza è uguale all'angolo di riflessione. Si osservano fasci diffratti quando le riflessioni da piani paralleli di atomi interferiscono costruttivamente.

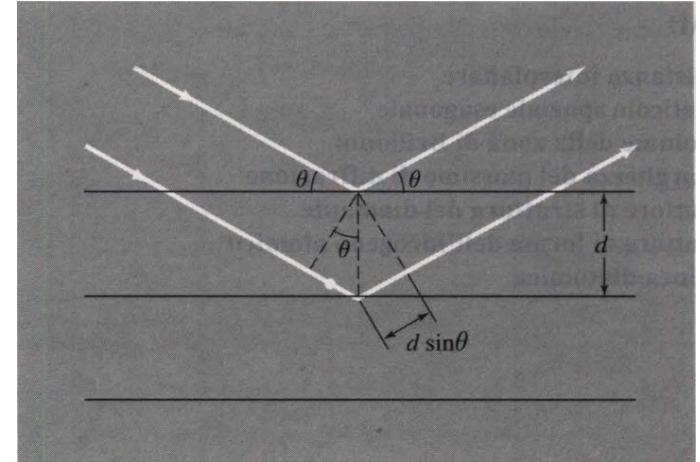
# 2.1 LA DIFFRAZIONE DI BRAGG

Consideriamo piani reticolari paralleli separati dalla medesima distanza  $d$ . La differenza di cammino per raggi riflessi da piani adiacenti è  $2d\sin\theta$ , dove  $\theta$  è l'angolo di incidenza.

Si ha interferenza costruttiva della radiazione riflessa da piani successivi ogniqualvolta la differenza di cammino è un numero intero  $n$  di lunghezze d'onda  $\lambda$ , che porta alla formulazione della Legge di Bragg:

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

La Legge di Bragg può essere soddisfatta solo per  $\lambda < 2d$ .



Sebbene la riflessione da parte di ciascun piano sia speculare, solo per alcuni valori di  $\theta$  le riflessioni da tutti i piani paralleli si sommeranno con uguale fase per dare un fascio riflesso intenso.

Se invece ciascun piano riflettesse perfettamente, allora solo il primo piano di un insieme di piani paralleli vedrebbe la radiazione e ogni lunghezza d'onda sarebbe riflessa. La legge di Bragg è una conseguenza della periodicità del reticolo. Si deve notare che la legge non tiene conto della composizione della base di atomi associata a ciascun punto reticolare.

# 2.2 RETICOLO RECIPROCO

## 2.2.1 Analisi di Fourier dell'onda diffusa

La derivazione di Bragg della condizione per la diffrazione fornisce un enunciato semplice della condizione per un'interferenza costruttiva di onde diffuse dai punti del reticolo spaziale.

Tuttavia, per determinare l'intensità di scattering da una base di atomi, che significa l'intensità di scattering da una distribuzione spaziale di elettroni all'interno di ciascuna cella, è necessaria un'analisi più approfondita.

Abbiamo visto che un cristallo è invariante rispetto a traslazioni del tipo:

$$\vec{T} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3$$

dove  $u_1, u_2$  e  $u_3$  sono numeri interi e  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  sono gli assi del cristallo.

Ne segue che una qualunque proprietà fisica locale del cristallo, come la concentrazione della carica, la densità elettronica o la densità di momento magnetico, è invariante rispetto a  $\vec{T}$ .

# 2.2 RETICOLO RECIPROCO

## 2.2.1 Analisi di Fourier dell'onda diffusa

In particolare, la densità elettronica  $n(\vec{r})$  è una funzione periodica di  $\vec{r}$ , con periodi  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  rispettivamente nelle direzioni dei tre assi cristallini.

Quindi possiamo scrivere che:

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r})$$

Quindi possiamo applicare il Teorema di Fourier alla funzione  $n(\vec{r})$ , rappresentandola come una combinazione lineare di funzioni sinusoidali.

Per semplicità, consideriamo una funzione  $n(x)$  monodimensionale di periodo  $a$  nella direzione  $x$ . Sviluppiamo  $n(x)$  in una serie di Fourier di seni e coseni:

$$n(x) = n_0 + \sum_{p>0} \left[ C_p \cos\left(\frac{2\pi}{a} px\right) + S_p \sin\left(\frac{2\pi}{a} px\right) \right]$$

dove  $p$  varia tra tutti gli interi positivi e  $C_p$  e  $S_p$  sono costanti reali chiamate coefficienti di Fourier dello sviluppo.

# 2.2 RETICOLO RECIPROCO

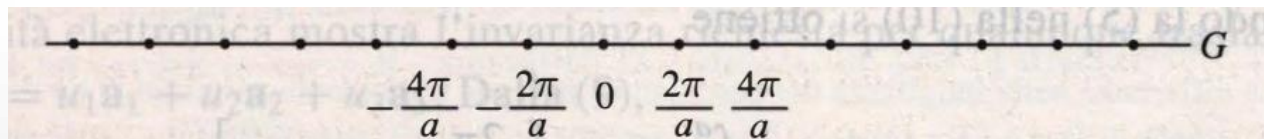
## 2.2.1 Analisi di Fourier dell'onda diffusa

È facile verificare che l'argomento di seno e coseno è stato costruito apposta per garantire la periodicità  $a$  della funzione. Se infatti calcoliamo  $n(x + a)$ :

$$\begin{aligned} n(x + a) &= n_0 + \sum_{p>0} \left[ C_p \cos \left[ \frac{2\pi}{a} p(x + a) \right] + S_p \sin \left( \frac{2\pi}{a} p(x + a) \right) \right] \\ &= n_0 \\ &+ \sum_{p>0} \left[ C_p \cos \left[ \frac{2\pi}{a} px + 2\pi p \right] \right] \end{aligned}$$

I punti  $\frac{2\pi}{a} p$  costituiscono **i punti del reticolo reciproco**, ovvero nello spazio di Fourier del cristallo.

In una dimensione questi punti giacciono su una linea.



# 2.2 RETICOLO RECIPROCO

## 2.2.1 Analisi di Fourier dell'onda diffusa

Possiamo scrivere l'espansione di Fourier in forma complessa:

$$n(x) = \sum_p \left[ n_p e^{i \frac{2\pi}{a} p x} \right]$$

dove la somma è estesa a tutti gli interi  $p$  : positivi, negativi e zero.  
I coefficienti  $n_p$  sono ora numeri complessi.

Dobbiamo però imporre una condizione affinché  $n(x)$  sia reale.

Poniamo  $\phi = \frac{2\pi}{a} p x$  e consideriamo la somma di due termini generici  $p$  e  $-p$ :

$$n_p (\cos\phi + i \sin\phi) + n_{-p} (\cos\phi - i \sin\phi) = (n_p + n_{-p}) \cos\phi + i (n_p - n_{-p}) \sin\phi$$

Se imponiamo che il complesso coniugato di  $n_{-p}$  sia uguale a  $n_p$ , ovvero  $n_{-p}^* = n_p$

$$2 \operatorname{Re}\{n_p\} \cos\phi - 2 \operatorname{Im}\{n_p\} \sin\phi$$

che è una funzione reale.

Applicando questa richiesta a tutte le coppie ( $p$  e  $-p$ ), la densità  $n(x)$  è, come richiesto, una funzione reale.

# 2.2 RETICOLO RECIPROCO

## 2.2.1 Analisi di Fourier dell'onda diffusa

Utilizzando le proprietà del teorema di Fourier, possiamo determinare i coefficienti  $n_p$  come:

$$n_p = \frac{1}{a} \int_0^a dx n(x) e^{-i\frac{2\pi}{a}px}$$

$$n(x) = \sum_p \left[ n_p e^{i\frac{2\pi}{a}px} \right]$$

Dimostriamola sostituendo  $n(x) = \sum_{p'} \left[ n_{p'} e^{i\frac{2\pi}{a}p'x} \right]$

$$n_p = \frac{1}{a} \sum_{p'} n_{p'} \int_0^a dx e^{-i\frac{2\pi}{a}(p'-p)x}$$

Se  $p' \neq p$ , l'integrale è pari a:

$$\int_0^a dx e^{-i\frac{2\pi}{a}(p'-p)x} = \frac{a}{i2\pi(p-p')} \left[ e^{i2\pi(p-p')} - 1 \right]$$

Poiché  $p' - p$  è un intero, allora  $e^{i2\pi(p-p')} = e^{i0} = 1$  e quindi l'integrale è nullo.



# 2.2 RETICOLO RECIPROCO

## 2.2.1 Analisi di Fourier dell'onda diffusa

Se  $p' = p$ , l'espressione diventa:

$$n_p = \frac{1}{a} n_p \int_0^a dx e^{-i0} = \frac{1}{a} n_p \int_0^a dx = \frac{1}{a} a n_p = n_p$$

$$n_p = \frac{1}{a} \sum_{p'} n_{p'} \int_0^a dx e^{-i\frac{2\pi}{a}(p'-p)x}$$

L'estensione dell'analisi di Fourier a funzioni periodiche in tre dimensioni  $n(\vec{r})$  è semplice. Per analogia con il caso unidimensionale, dobbiamo trovare un insieme di vettori  $\vec{G}$  per cui:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} [n_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}]$$

$$n(x) = \sum_p [n_p e^{i\frac{2\pi}{a}px}]$$

è invariante rispetto a tutte le traslazioni reticolari  $\vec{T}$  che lasciano invariante il cristallo.

E i coefficienti  $n_{\vec{G}}$  per analogia saranno determinati da:

$$n_{\vec{G}} = \frac{1}{V_c} \int_{cella} dV n(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

dove  $V_c$  è il volume della cella.

# 2.2 RETICOLO RECIPROCO

## 2.2.2 Vettori del reticolo reciproco

Per proseguire ulteriormente con l'analisi di Fourier della concentrazione elettronica è necessario trovare i vettori  $\vec{G}$  della somma di Fourier, che costituiranno **i vettori del reticolo reciproco in tre dimensioni**.

I vettori assiali  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  e  $\vec{b}_3$  del reticolo reciproco sono costruiti a partire dai vettori  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  di un reticolo cristallino mediante le relazioni:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$

Se  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  sono i vettori primitivi del reticolo cristallino, allora  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  e  $\vec{b}_3$  sono i vettori primitivi del reticolo reciproco.

# 2.2 RETICOLO RECIPROCO

## 2.2.2 Vettori del reticolo reciproco

Ciascun vettore  $\vec{b}_i$  è ortogonale a due vettori assiali del reticolo cristallino  $\vec{a}_j$  e  $\vec{a}_k$ ,  $i \neq j$  e  $i \neq k$ . Quindi  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  e  $\vec{b}_3$  godono della seguente proprietà:

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

dove  $\delta_{ij}$  è la delta di Kronecker.

I punti del reticolo reciproco sono mappati dall'insieme dei vettori:

$$\vec{G} = v_1\vec{b}_1 + v_2\vec{b}_2 + v_3\vec{b}_3$$

dove  $v_1$ ,  $v_2$ , e  $v_3$  sono interi. Un vettore  $\vec{G}$  di questo tipo è un vettore del reticolo reciproco.

Resta da dimostrare che il vettore  $\vec{G}$  così definito, se inserito nello sviluppo di Fourier  $n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} [n_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}]$  deve restituire una funzione  $n(\vec{r})$  che sia invariante per ogni traslazione  $\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3$ .

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}\end{aligned}$$

# 2.2 RETICOLO RECIPROCO

## 2.2.2 Vettori del reticolo reciproco

Questo richiede che:

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_{\vec{G}} \left[ n_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{T})} \right] = \sum_{\vec{G}} \left[ n_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{T}} \right]$$

Se esplicitiamo il secondo esponenziale sostituendo le espressioni trovate per  $\vec{G}$  e  $\vec{T}$ :

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{T}} = e^{i(v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3) \cdot (u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3)}$$

Utilizzando la relazione  $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$ , si ottiene che solo i prodotti scalari tra vettori con lo stesso pedice hanno contributo non nullo, e quindi:

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{T}} = e^{i2\pi(v_1 u_1 + v_2 u_2 + v_3 u_3)}$$

La quantità  $v_1 u_1 + v_2 u_2 + v_3 u_3$  è la somma di tre prodotti tra numeri interi, quindi è a sua volta un numero intero, e quindi

$$e^{i2\pi(v_1 u_1 + v_2 u_2 + v_3 u_3)} = 1$$

# 2.2 RETICOLO RECIPROCO

## 2.2.2 Vettori del reticolo reciproco

Sostituendo nell'espressione precedente:

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_{\vec{G}} \left[ n_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{T}} \right] = \sum_{\vec{G}} \left[ n_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \right] = n(\vec{r})$$

Ogni struttura cristallina ha due reticoli ad essa associati: il reticolo cristallino e il reticolo reciproco.

Il reticolo reciproco del reticolo di Bravais è l'insieme di vettori  $\vec{G}$  che generano un reticolo di Bravais nello spazio dei momenti. L'onda piana il cui vettore d'onda sia  $\vec{G}$  ha la stessa periodicità del reticolo di partenza.

La mappa di diffrazione di un cristallo è, come vedremo, una mappa del reticolo reciproco del cristallo. Un'immagine al microscopio, se potesse essere risolta su una scala sufficientemente fine, rappresenta una mappa della struttura cristallina nello spazio reale.

I vettori del reticolo diretto hanno le dimensioni di una [lunghezza];

i vettori del reticolo reciproco hanno le dimensioni di [1/lunghezza].

# 2.2 RETICOLO RECIPROCO

## 2.2.2 Vettori del reticolo reciproco

### ESERCIZIO 1

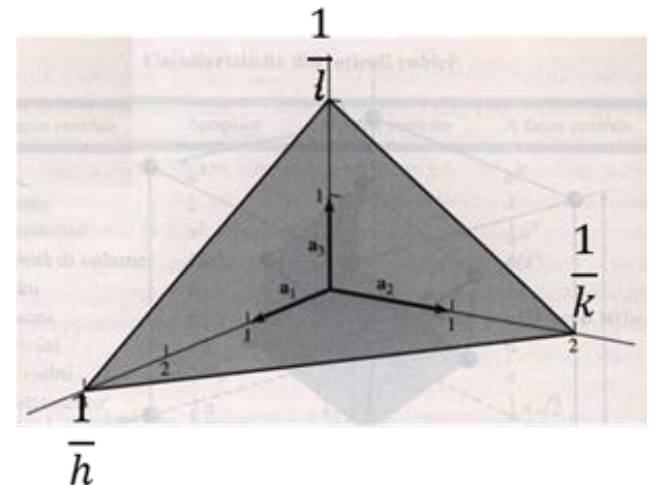
Si consideri un piano  $(hkl)$  in un reticolo cristallino.

Si dimostri che il vettore del reticolo reciproco  $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$  è perpendicolare a questo piano.

Si dimostri inoltre che la distanza tra due piani paralleli adiacenti del reticolo è  $d(hkl) = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}$ .

Consideriamo un piano cristallino individuato dagli indici di Miller  $(hkl)$ .

Questo vuol dire che il piano è definito dai vettori  $\frac{\vec{a}_1}{h}, \frac{\vec{a}_2}{k}, \frac{\vec{a}_3}{l}$ .



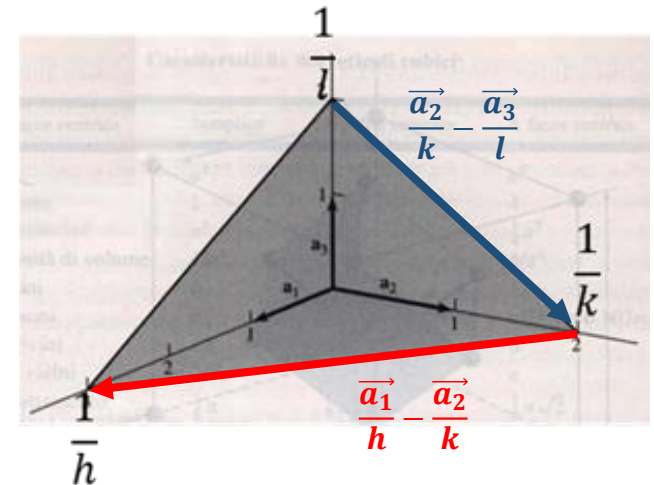
# 2.2 RETICOLO RECIPROCO

## 2.2.2 Vettori del reticolo reciproco

Per dimostrare che il vettore  $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$  è ortogonale al piano  $(hkl)$ , basta dimostrare che è ortogonale a due vettori generici non paralleli che giacciono sul piano.

Due generici vettori che giacciono sul piano sono:

$$\frac{\vec{a}_1}{h} - \frac{\vec{a}_2}{k}$$
$$\frac{\vec{a}_2}{k} - \frac{\vec{a}_3}{l}$$



Se facciamo il prodotto scalare:

$$\vec{G} \cdot \left( \frac{\vec{a}_1}{h} - \frac{\vec{a}_2}{k} \right) = (h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot \left( \frac{\vec{a}_1}{h} - \frac{\vec{a}_2}{k} \right) = 0$$

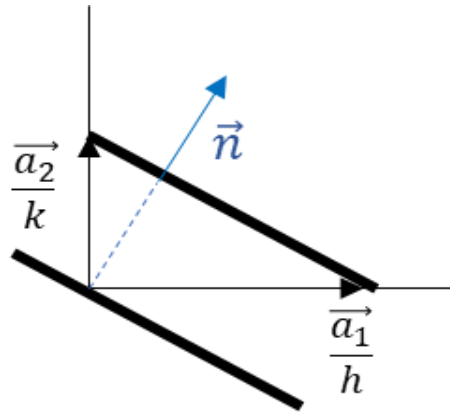
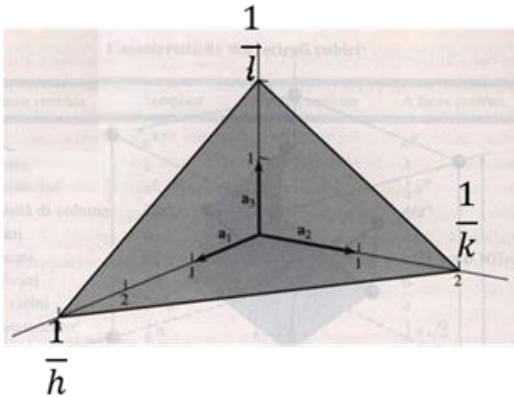
$$\vec{G} \cdot \left( \frac{\vec{a}_2}{k} - \frac{\vec{a}_3}{l} \right) = (h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot \left( \frac{\vec{a}_2}{k} - \frac{\vec{a}_3}{l} \right) = 0$$

dove si è usata la relazione  $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ .

# 2.2 RETICOLO RECIPROCO

## 2.2.2 Vettori del reticolo reciproco

Per determinare la distanza tra due piani adiacenti, consideriamo la loro proiezione sul piano  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$



Detto  $\hat{n}$  il versore normale al piano  $(hkl)$ , la distanza tra i due piani è esprimibile come prodotto scalare  $d(hkl)$ :

$$d(hkl) = \hat{n} \cdot \frac{\vec{a}_1}{h}$$

Il versore  $\hat{n}$  possiamo esprimerlo come:

$$\hat{n} = \frac{\vec{G}}{|\vec{G}|}$$

Sostituendo:

$$d(hkl) = \frac{\vec{G}}{|\vec{G}|} \cdot \frac{\vec{a}_1}{h} = \frac{(h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot \vec{a}_1}{|\vec{G}| h} = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}$$



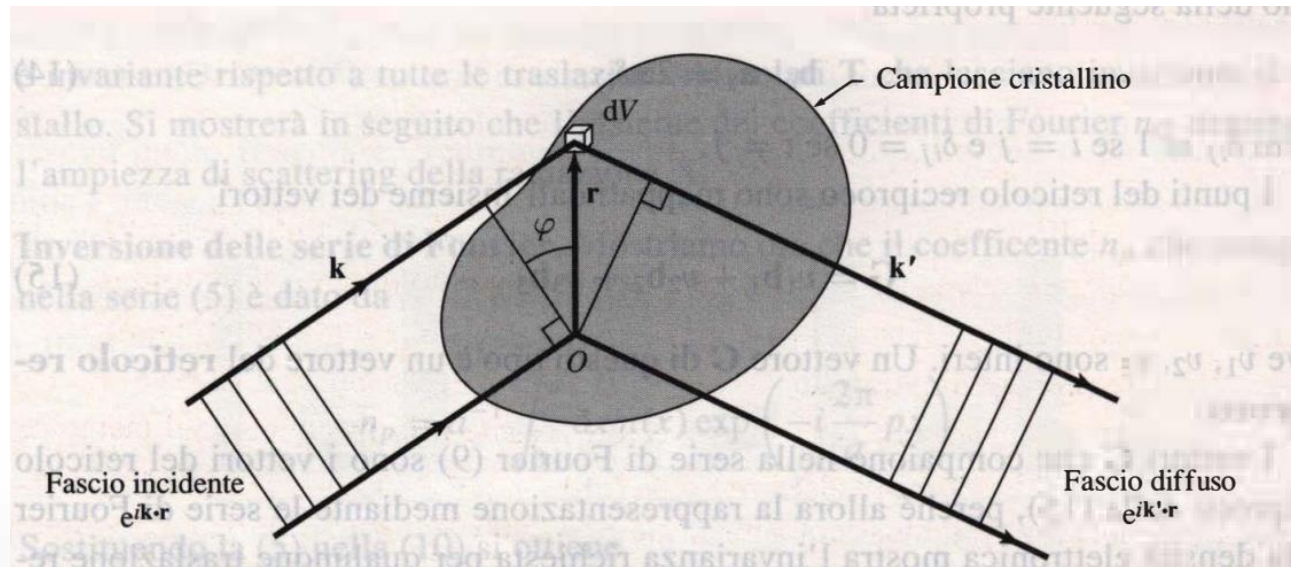
# 2.2 RETICOLO RECIPROCO

## 2.2.3 Condizioni di diffrazione

### TEOREMA SUL RETICOLO RECIPROCO

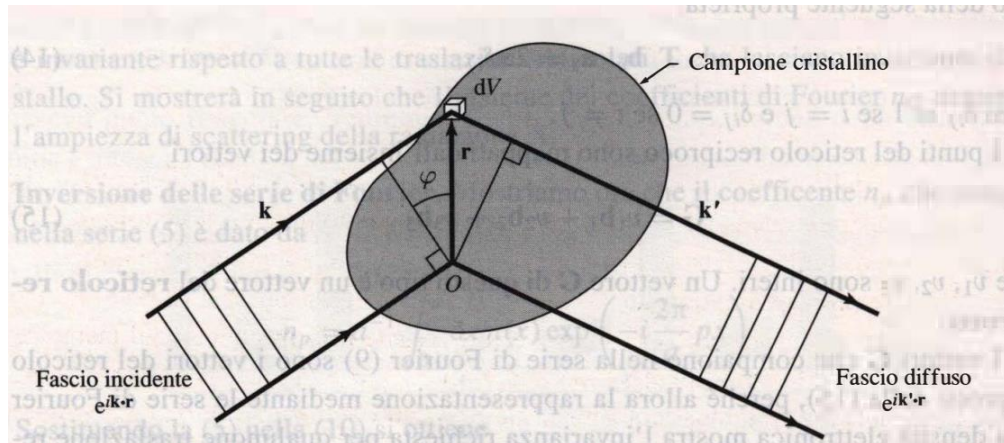
L'insieme dei vettori  $\vec{G}$  del reticolo reciproco determina le direzioni delle possibili diffrazioni dei raggi X.

Consideriamo un campione cristallino e un fascio incidente di vettore d'onda  $\vec{k}$  che incide nel punto 0. Indichiamo con  $e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}}$  la fase dell'onda dopo la diffusione, dove  $\vec{k}'$  è il nuovo vettore d'onda.



# 2.2 RETICOLO RECIPROCO

## 2.2.3 Condizioni di diffrazione



Nel punto  $dV$  individuato dal raggio vettore  $\vec{r}$  spiccato da  $O$ , il fascio incidente ha una differenza di cammino ottico pari a  $r \sin \varphi$ , a cui corrisponde una differenza di fase pari a  $e^{\frac{i2\pi}{\lambda} r \sin \varphi}$ , che in tre dimensioni è generalizzabile come  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ .

Ripetendo lo stesso ragionamento per il fascio diffuso, avremo che tra i due punti i fasci diffusi avranno un fattore di fase pari a  $e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}}$ .

Quindi, la differenza totale nell'angolo di fase è  $(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}$  e l'onda diffusa da  $dV$  in  $\vec{r}$  ha il fattore di fase  $e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}}$

# 2.2 RETICOLO RECIPROCO

## 2.2.3 Condizioni di diffrazione

Supponiamo che l'ampiezza dell'onda diffusa da un elemento di volume  $dV$  sia proporzionale alla densità elettronica locale  $n(\vec{r})$ .

L' ampiezza totale  $F$  dell'onda diffusa in direzione  $\vec{k}'$  è proporzionale all'integrale sul volume del cristallo di  $n(\vec{r})$  moltiplicato per il fattore di fase  $e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}}$  :

$$F = \int dV n(\vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}} = \int dV n(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

dove  $\vec{k}' - \vec{k} = \Delta\vec{k}$  è noto come vettore di scattering.

Per ottenere l'ampiezza di scattering introduciamo le componenti di Fourier di

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \left[ n_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \right] \text{ così da ottenere:}$$

$$F = \int dV n(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{G}} \int dV n_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}-\Delta\vec{k}) \cdot \vec{r}}$$

Quando il vettore di scattering  $\Delta\vec{k}$  è uguale a un vettore particolare del reticolo reciproco  $\vec{G}$ , ovvero

# 2.2 RETICOLO RECIPROCO

## 2.2.3 Condizioni di diffrazione

$$\Delta\vec{k} = \vec{G}$$

$$F = \sum_{\vec{G}} \int dV n_{\vec{G}} e^{i(\vec{G} - \Delta\vec{k}) \cdot \vec{r}}$$

l'argomento dell'esponenziale si annulla e l'ampiezza di diffusione è:

$$F = V \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}}$$

Nello scattering elastico di un fotone la sua energia  $\hbar\omega$  si conserva, e la frequenza del fascio emergente è allora uguale alla frequenza del fascio incidente. Pertanto i due moduli  $|\vec{k}|$  e  $|\vec{k}'|$  sono uguali e quindi  $k^2 = k'^2$ .

Quindi partendo da  $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ , possiamo scrivere:

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}$$

$$\vec{k} + \vec{G} = \vec{k}'$$

Calcolando il modulo quadro ad ambo i membri:

$$k^2 + G^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{G} = k'^2$$

# 2.2 RETICOLO RECIPROCO

## 2.2.3 Condizioni di diffrazione

Poiché  $k^2 = k'^2$ , si ha:

$$G^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{G} = 0$$

$$k^2 + G^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{G} = k'^2$$

Se  $\vec{G}$  è un vettore del reticolo reciproco, lo è pure  $-\vec{G}$ ; con questa sostituzione possiamo scrivere l'espressione precedente come:

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$$

Esplicitando il prodotto scalare:

$$2|\vec{k}||\vec{G}|\cos\phi = |\vec{G}||\vec{G}|$$

dove  $\phi$  è l'angolo tra  $\vec{G}$  e  $\vec{k}$ .

Abbiamo dimostrato nell' ESERCIZIO 1 che la distanza  $d(hkl)$  tra piani reticolari che sono normali alla direzione  $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$  è

$$d(hkl) = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}.$$

# 2.2 RETICOLO RECIPROCO

## 2.2.3 Condizioni di diffrazione

Essendo  $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$  e  $|\vec{G}| = \frac{2\pi}{d}$ , abbiamo che:

$$2 \frac{2\pi}{\lambda} \cos\phi = \frac{2\pi}{d}$$

Riscrivendola in termini dell'angolo al piano  $\theta$ :

$$\cos\phi = \sin\theta$$

e quindi:

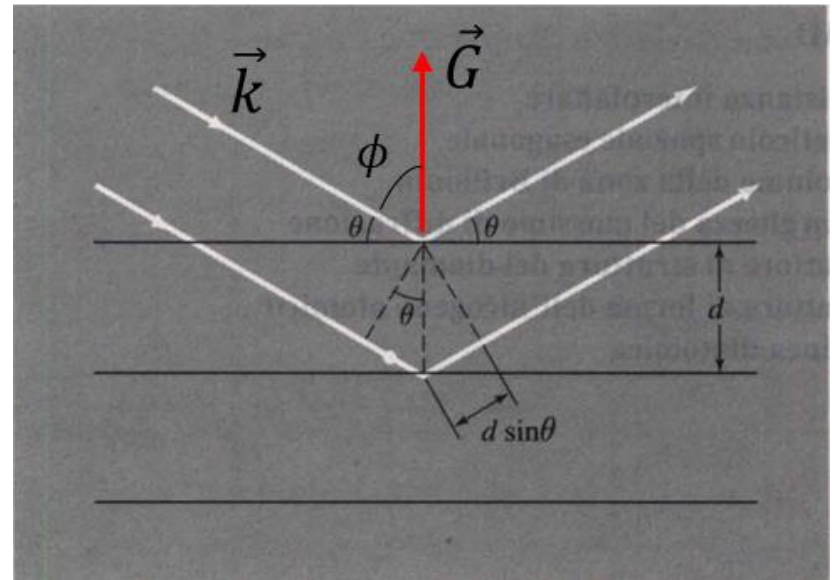
$$2d\sin\theta = \lambda$$

Gli interi  $hkl$  che definiscono  $\vec{G}$  non sono necessariamente identici con gli indici di un effettivo piano cristallino poiché  $hkl$  possono contenere un fattore comune  $n$ , pertanto la relazione precedente diventa:

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

che è la relazione di diffrazione di Bragg.

$$2|\vec{k}|\cos\phi = |\vec{G}|$$



# 2.2 RETICOLO RECIPROCO

## 2.2.4 Equazioni di Laue

Il risultato originale della teoria della diffrazione, e cioè che  $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ , si può esprimere in un altro modo, che consente di arrivare alle cosiddette equazioni di Laue.

Si considerino in successione i prodotti scalari di  $\Delta\vec{k}$  con  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$ .

Ricordando che  $\Delta\vec{k} = \vec{G} = v_1\vec{b}_1 + v_2\vec{b}_2 + v_3\vec{b}_3$  e che  $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , si verifica immediatamente che:

$$\vec{a}_1 \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi v_1$$

$$\vec{a}_2 \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi v_2$$

$$\vec{a}_3 \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi v_3$$

$\vec{a}_1 \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi v_1$ , ci dice che  $\Delta\vec{k}$  giace su un cono intorno alla direzione di  $\vec{a}_1$ ;

la seconda equazione ci dice che  $\Delta\vec{k}$  giace su un cono intorno ad  $\vec{a}_2$

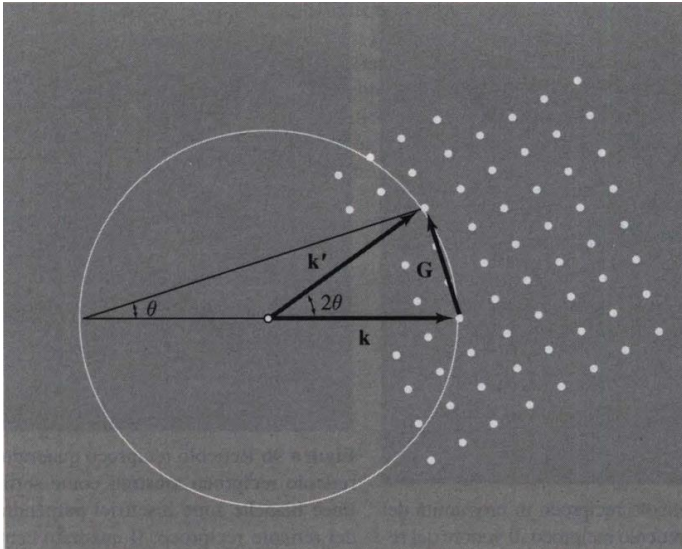
la terza che  $\Delta\vec{k}$  giace su un cono intorno ad  $\vec{a}_3$ .

Pertanto, in corrispondenza di una riflessione,  $\Delta\vec{k}$  deve soddisfare simultaneamente le tre equazioni. Una condizione questa molto restrittiva che può essere soddisfatta solo mediante una sistematica variazione dell'orientazione del cristallo o della ricerca della lunghezza d'onda della radiazione.

# 2.2 RETICOLO RECIPROCO

## 2.2.4 Equazioni di Laue

Una splendida rappresentazione dovuta a **Ewald** è mostrata in Figura.



I punti sul lato destro sono i punti del reticolo reciproco del cristallo.

Il vettore  $\vec{k}$  è tracciato nella direzione del fascio di raggi X incidente, la sua origine è scelta in modo che  $\vec{k}$  termini su un qualsiasi punto del reticolo reciproco.

Disegniamo una sfera di raggio  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  intorno all'origine di  $\vec{k}$ .

Si formerà un raggio diffratto se questa sfera interseca un qualsiasi altro punto del reticolo reciproco, in modo che  $\Delta\vec{k}$  sia proprio uguale a  $\vec{G}$ .

La sfera disegnata intercetta un punto collegato all'estremità di  $\vec{k}$  tramite un vettore del reticolo reciproco  $\vec{G}$ .

Il fascio di raggi X diffratto è in direzione  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$ . L'angolo  $\theta$  è l'angolo di Bragg, ovvero  $90^\circ - \varphi$ , essendo  $\varphi$  l'angolo tra  $\vec{k}$  e  $\vec{G}$ .



## 2.3 ZONE DI BRILLOUIN

Brillouin ha fornito l'enunciazione delle condizioni per la diffrazione più diffusamente utilizzata nella fisica dello stato solido, vale a dire quella adottata nella descrizione della teoria delle bande di energia degli elettroni.

**Si definisce «zona di Brillouin» una cella primitiva di Wigner-Seitz nel reticolo reciproco.**

La zona di Brillouin fornisce un'interpretazione geometrica molto chiara della condizione per la diffrazione espressa dall'equazione  $2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$ . In questo caso, il  $\vec{k}$  è il vettore d'onda non di un campo di radiazione X esterno, ma degli elettroni del cristallo.

Se dividiamo ambo i membri per 4, si ottiene:

$$\vec{k} \cdot \left(\frac{1}{2}\vec{G}\right) = \left(\frac{1}{2}G\right)^2$$

Lavoriamo ora nello spazio reciproco, lo spazio dei vettori  $\vec{k}$  e  $\vec{G}$ .

## 2.3 ZONE DI BRILLOUIN

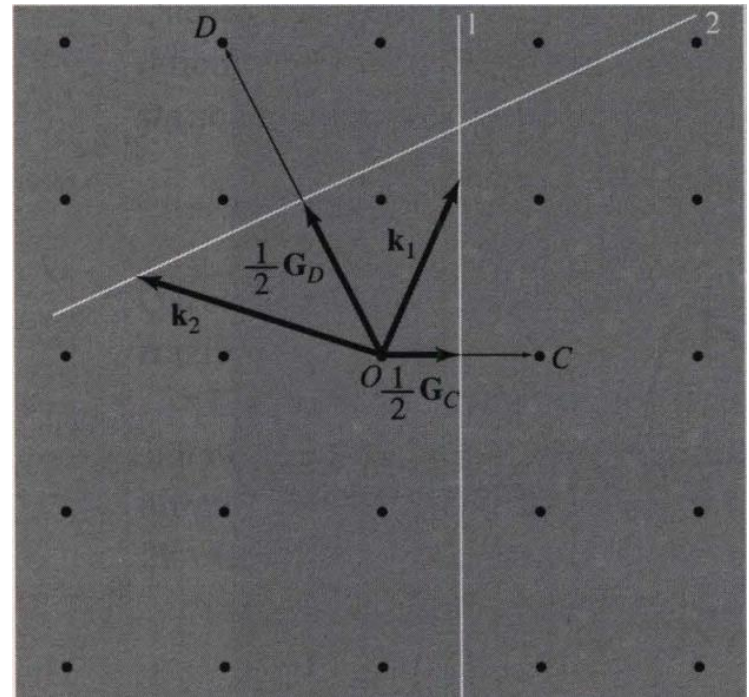
Selezioniamo un vettore  $\vec{G}_C$  dall'origine a un punto  $C$  del reticolo reciproco.

Costruiamo un piano normale al vettore  $\vec{G}_C$  nel suo punto medio (linea bianca 1).

Un'onda piana sarà diffratta se il suo vettore d'onda  $\vec{k}$  soddisfa la condizione  $\vec{k} \cdot \left(\frac{1}{2}\vec{G}_C\right) = \left(\frac{1}{2}\vec{G}_C\right)^2$ .

Un qualsiasi vettore dall'origine al piano 1, come  $\vec{k}_1$ , soddisferà le condizioni per la diffrazione

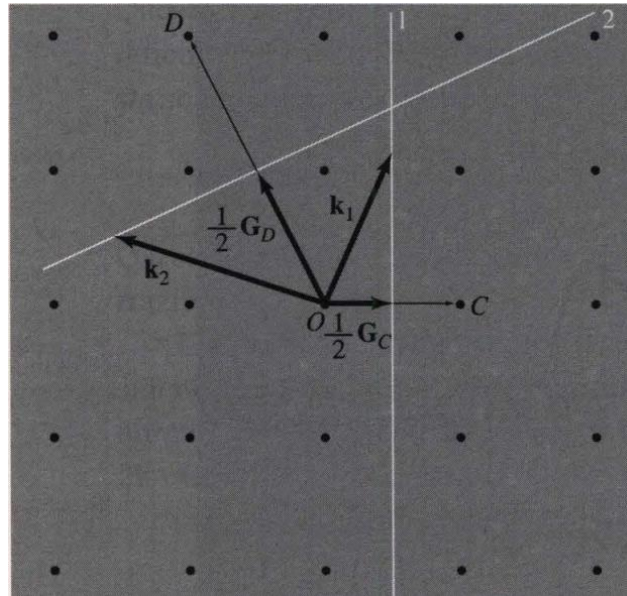
$$\vec{k}_1 \cdot \left(\frac{1}{2}\vec{G}_C\right) = \left(\frac{1}{2}\vec{G}_C\right)^2$$



Infatti esplicitando il prodotto scalare, si ha:  $k_1 \left(\frac{1}{2}G_C\right) \cos\theta = \left(\frac{1}{2}G_C\right) \left(\frac{1}{2}G_C\right)$

dove  $\theta$  è l'angolo tra  $\vec{k}_1$  e  $\vec{G}_C$ . Quindi  $k_1 \cos\theta = \frac{1}{2}G_C$ , che è sempre soddisfatta come si evince dalla Figura.

## 2.3 ZONE DI BRILLOUIN



Con lo stesso ragionamento, un qualunque vettore dall'origine al piano 2, come  $\vec{k}_2$ , soddisferà la condizione per la diffrazione  $\vec{k}_2 \cdot \left(\frac{1}{2}\vec{G}_D\right) = \left(\frac{1}{2}\vec{G}_D\right)^2$ .

L'insieme dei piani che sono bisettori perpendicolari dei vettori del reticolo reciproco riveste un'importanza: un'onda il cui vettore d'onda tracciato dall'origine termina su uno qualunque di questi piani soddisferà le condizioni per la diffrazione.

Questi piani dividono lo spazio di Fourier del cristallo in frammenti.

## 2.3 ZONE DI BRILLOUIN

In Figura è costruito il reticolo reciproco quadrato con i vettori del reticolo reciproco mostrati come sottili linee nere.

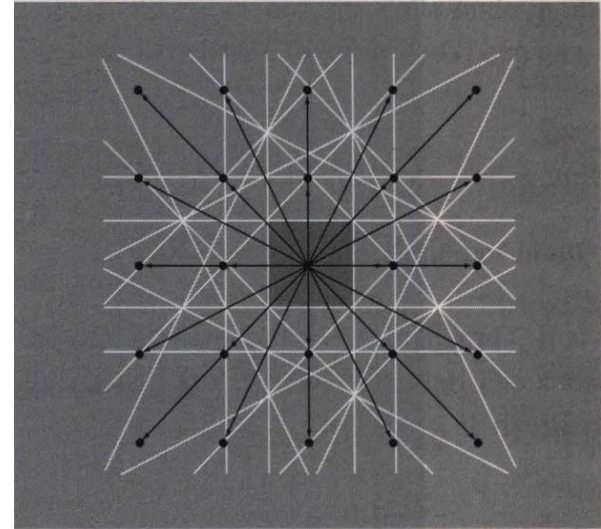
Le linee bianche sono bisettrici perpendicolari dei vettori del reticolo reciproco.

Il quadrato centrale è il volume più piccolo intorno all'origine limitato interamente dalle linee bianche.

Il quadrato centrale è la cella primitiva di Wigner-Seitz del reticolo reciproco. Esso è chiamato **prima zona di Brillouin**.

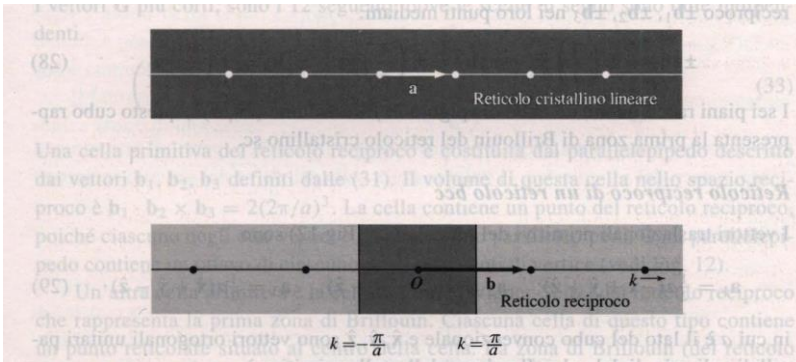
La prima zona di Brillouin è il volume più piccolo racchiuso interamente da piani che sono bisettori perpendicolari dei vettori del reticolo reciproco tracciati dall'origine.

La zona di Brillouin può anche essere definita come la regione di spazio  $\vec{k}$  che può essere raggiunta dall'origine non attraversando nessuno dei piani definiti dalla legge di Bragg.



# 2.3 ZONE DI BRILLOUIN

## Reticolo cristallino e reticolo reciproco in una dimensione



I vettori della base del reticolo reciproco sono  $\vec{b}$  e  $-\vec{b}$ .

I bisettori perpendicolari di questi vettori formano i confini della prima zona di Brillouin.

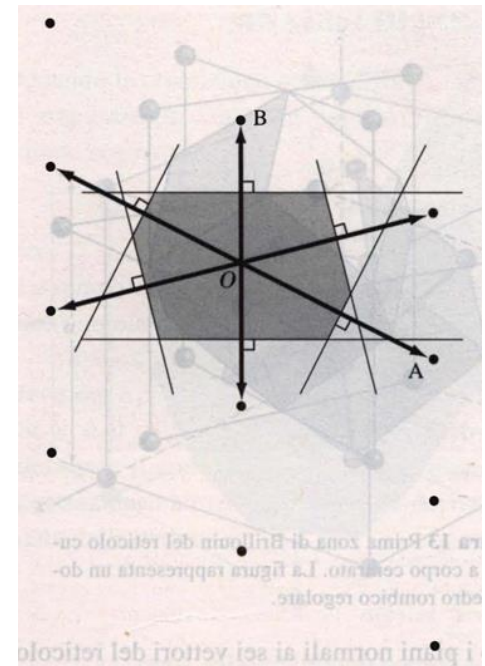
I confini sono per  $k = \pm \frac{\pi}{a}$ .

## Costruzione della prima zona di Brillouin per un reticolo obliquo in due dimensioni.

Si tracciano prima i vettori da  $O$  ai punti più vicini del reticolo reciproco;

poi si costruiscono le linee perpendicolari a questi vettori nei loro punti medi.

L'area più piccola racchiusa è la prima zona di Brillouin.



# 2.3 ZONE DI BRILLOUIN

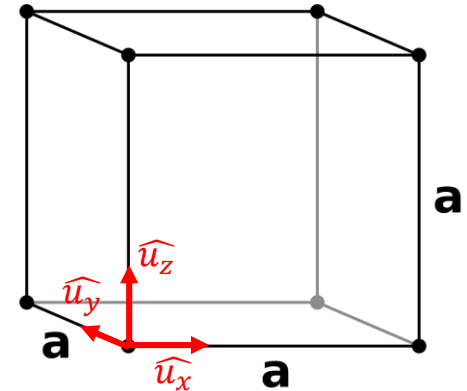
## 2.3.1 Reticolo reciproco di un reticolo cubico semplice

I vettori traslazionali primitivi di un reticolo cubico semplice sono:

$$\vec{a}_1 = a\hat{u}_x$$

$$\vec{a}_2 = a\hat{u}_y$$

$$\vec{a}_3 = a\hat{u}_z$$



con  $\hat{u}_x$ ,  $\hat{u}_y$ ,  $\hat{u}_z$  vettori ortogonali di lunghezza unitaria. Il volume della cella primitiva è:

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = a^3$$

I vettori traslazionali primitivi del reticolo reciproco sono determinati dalla regola generale:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} = \frac{2\pi}{a} \hat{u}_x$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} = \frac{2\pi}{a} \hat{u}_y$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} = \frac{2\pi}{a} \hat{u}_z$$

# 2.3 ZONE DI BRILLOUIN

## 2.3.1 Reticolo reciproco di un reticolo cubico semplice

Quindi il reticolo reciproco è un reticolo cubico semplice, con costante reticolare  $\frac{2\pi}{a}$ .

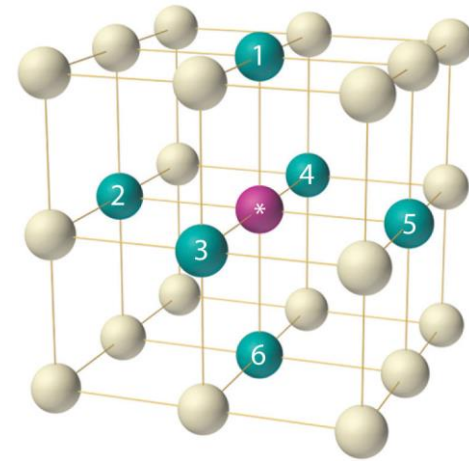
Come costruiamo la cella di Wigner-Seitz? Fissato un punto del reticolo reciproco, identifichiamo i vettori più corti del reticolo reciproco, ovvero quelli che raggiungono i primi vicini del punto selezionato.

I sei vettori del reticolo reciproco più corti sono:

$$\pm \vec{b}_1 = \pm \frac{2\pi}{a} \widehat{u}_x$$

$$\pm \vec{b}_2 = \pm \frac{2\pi}{a} \widehat{u}_y$$

$$\pm \vec{b}_3 = \pm \frac{2\pi}{a} \widehat{u}_z$$



I confini della prima zona di Brillouin sono i piani normali ai sei vettori del reticolo reciproco più corti nei loro punti medi.

I sei piani racchiudono un cubo di spigolo  $\frac{2\pi}{a}$  e volume  $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$ ; questo cubo rappresenta la prima zona di Brillouin del reticolo cristallino cubico semplice.

# 2.3 ZONE DI BRILLOUIN

## 2.3.2 Reticolo reciproco di un reticolo cubico corpo centrato

I vettori traslazionali primitivi del reticolo bcc sono:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (-\hat{u}_x + \hat{u}_y + \hat{u}_z)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\hat{u}_x - \hat{u}_y + \hat{u}_z)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\hat{u}_x + \hat{u}_y - \hat{u}_z)$$

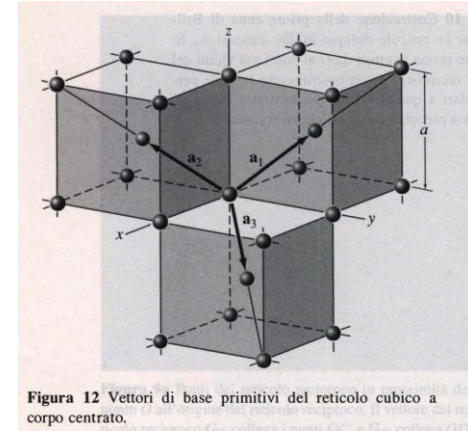


Figura 12 Vettori di base primitivi del reticolo cubico a corpo centrato.

in cui  $a$  è il lato del cubo convenzionale e  $\hat{u}_x, \hat{u}_y, \hat{u}_z$  sono vettori ortogonali unitari paralleli agli spigoli del cubo. Il volume della cella unitaria è:  $V = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \frac{1}{2} a^3$

I vettori traslazionali primitivi del reticolo reciproco sono determinati dalla regola generale:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} = \frac{2\pi}{a} (\hat{u}_y + \hat{u}_z)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} = \frac{2\pi}{a} (\hat{u}_x + \hat{u}_z)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} = \frac{2\pi}{a} (\hat{u}_x + \hat{u}_y)$$



# 2.3 ZONE DI BRILLOUIN

## 2.3.2 Reticolo reciproco di un reticolo cubico corpo centrato

Si può notare da un confronto che questi sono esattamente i vettori primitivi di un reticolo fcc, perciò un reticolo fcc è il reticolo reciproco del reticolo bcc.

Il vettore generico del reticolo reciproco è, con  $v_1, v_2, v_3$  interi:

$$\vec{G} = v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} [(v_2 + v_3) \hat{u}_x + (v_1 + v_3) \hat{u}_y + (v_1 + v_2) \hat{u}_z]$$

Il volume di questa cella nello spazio reciproco è

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3 = 2 \left( \frac{2\pi}{a} \right)^3$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (\hat{u}_y + \hat{u}_z)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\hat{u}_x + \hat{u}_z)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\hat{u}_x + \hat{u}_y)$$

Una cella primitiva del reticolo reciproco è costituita dal parallelepipedo descritto dai vettori  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ .

La cella contiene un punto del reticolo reciproco, poiché ciascuno degli otto vertici è comune a otto parallelepipedi.

Ogni parallelepipedo contiene un ottavo di ciascuno degli otto punti di vertice.

# 2.3 ZONE DI BRILLOUIN

## 2.3.2 Reticolo reciproco di un reticolo cubico corpo centrato

I vettori  $\vec{G}$  più corti, sono i 12 seguenti, dove le scelte di segno sono tutte indipendenti.

$$\left(\frac{2\pi}{a}\right) (\pm\widehat{u}_y \pm\widehat{u}_z)$$

$$\left(\frac{2\pi}{a}\right) (\pm\widehat{u}_x \pm\widehat{u}_z)$$

$$\left(\frac{2\pi}{a}\right) (\pm\widehat{u}_x \pm\widehat{u}_y)$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (\widehat{u}_y + \widehat{u}_z)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\widehat{u}_x + \widehat{u}_z)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\widehat{u}_x + \widehat{u}_y)$$

Questi permettono di disegnare la cella di Wigner-Seitz del reticolo reciproco che rappresenta la prima zona di Brillouin. Ciascuna cella di questo tipo contiene un punto reticolare situato al centro della cella.

La zona di Brillouin (del reticolo bcc) è limitata dai piani normali ai 12 vettori  $\vec{G}$  più corti nel loro punto mediano. La zona è un solido regolare a 12 facce, un dodecaedro rombico, come mostrato in Figura.

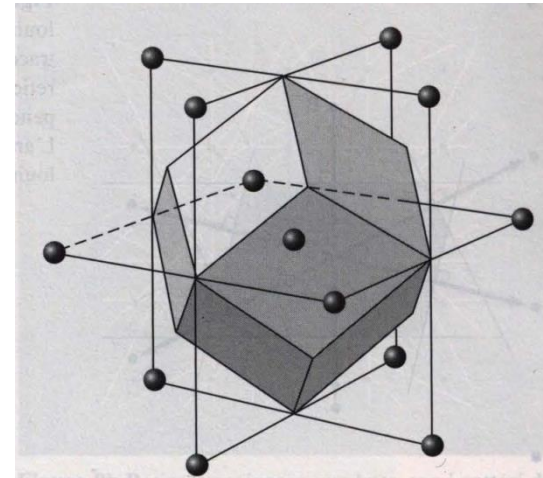


Figura 13 Prima zona di Brillouin del reticolo cubico a corpo centrato. La figura rappresenta un dodecaedro rombico regolare.

# 2.3 ZONE DI BRILLOUIN

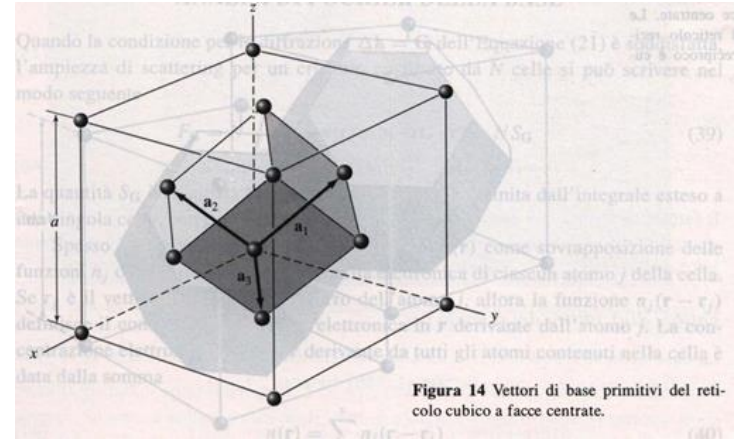
## 2.3.2 Reticolo reciproco di un reticolo cubico facce centrate

I vettori traslazionali primitivi del reticolo fcc sono:

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a(\hat{u}_y + \hat{u}_z)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{u}_x + \hat{u}_z)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{u}_x + \hat{u}_y)$$



Il volume della cella primitiva è:

$$V = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \frac{1}{4}a^3$$

I vettori traslazionali primitivi del reticolo reciproco sono determinati da:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} = \frac{2\pi}{a} (-\hat{u}_x + \hat{u}_y + \hat{u}_z)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} = \frac{2\pi}{a} (\hat{u}_x - \hat{u}_y + \hat{u}_z)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} = \frac{2\pi}{a} (\hat{u}_x + \hat{u}_y - \hat{u}_z)$$

# 2.3 ZONE DI BRILLOUIN

## 2.3.2 Reticolo reciproco di un reticolo cubico facce centrato

Questi sono i vettori traslazionali primitivi di un reticolo bcc, perciò il reticolo bcc è il reciproco del reticolo fcc. Il volume della cella primitiva del reticolo reciproco è:

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3 = 4 \left( \frac{2\pi}{a} \right)^3$$

I vettori  $\vec{G}$  più corti sono gli 8 vettori:

$$\frac{2\pi}{a} (\pm \hat{u}_x \pm \hat{u}_y \pm \hat{u}_z)$$

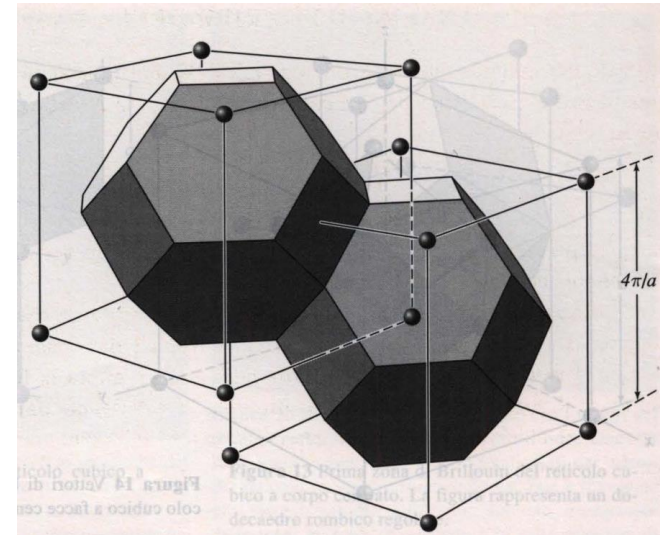
I bordi della cella centrale nel reticolo reciproco sono determinati dagli otto piani normali a questi vettori nei loro punti mediani.

La prima zona di Brillouin è il volume più piccolo racchiuso intorno all'origine, l'ottaedro troncato mostrato in Figura.

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (-\hat{u}_x + \hat{u}_y + \hat{u}_z)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\hat{u}_x - \hat{u}_y + \hat{u}_z)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\hat{u}_x + \hat{u}_y - \hat{u}_z)$$



## 2.4 ANALISI DI FOURIER DELLA BASE

Quando la condizione per la diffrazione  $\Delta\vec{k} = \vec{G}$  è soddisfatta, l'ampiezza di scattering per un cristallo costituito da  $N$  celle si può scrivere nel modo seguente:

$$F_{\vec{G}} = N \int_{\text{cella}} dV n(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} = N S_{\vec{G}}$$

$$F = \int dV n(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

$$\text{con } S_{\vec{G}} = \int_{\text{cella}} dV n(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}}.$$

La quantità  $S_{\vec{G}}$  è chiamata fattore di struttura ed è definita dall'integrale esteso a una singola cella, con  $\vec{r} = 0$  su un vertice.

Spesso è utile scrivere la densità elettronica  $n(\vec{r})$  come sovrapposizione delle funzioni  $n_j$  che sono associate alla densità elettronica di ciascun atomo  $j$  della cella. Se  $\vec{r}_j$  è il vettore posizione del centro dell'atomo  $j$ , allora la funzione  $n_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$  definisce il contributo alla densità elettronica in  $\vec{r}$  derivante dall'atomo  $j$ .

La concentrazione elettronica totale in  $\vec{r}$  derivante da tutti gli atomi contenuti nella cella è data dalla somma sugli  $s$  atomi della cella:

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^s n_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

## 2.4 ANALISI DI FOURIER DELLA BASE

Inserendo quest'ultima espressione in  $S_{\vec{G}}$  si ottiene:

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s \int dV n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^s n_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$$
$$S_{\vec{G}} = \int_{\text{cella}} dV n(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

Se aggiungiamo e sottraiamo all'esponenziale  $\vec{r}_j$ , poiché gli  $\vec{r}_j$  non dipendono dal volume della cella possono essere portati fuori dall'integrale, e quindi:

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j} \int dV n_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}}$$

dove si è definito  $\vec{\rho} = \vec{r} - \vec{r}_j$ .

In questa maniera definiamo il fattore di forma atomico  $f_j$ :

$$f_j = \int dV n_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}}$$

Se  $n_j(\vec{\rho})$  è una proprietà atomica, anche  $f_j$  lo sarà. Quindi  $S_{\vec{G}}$  si può esprimere in maniera compatta come:

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j}$$

## 2.4 ANALISI DI FOURIER DELLA BASE

Poiché  $\vec{r}_j$  è un vettore del reticolo cristallino, definito i vettori primitivi  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$ , allora:

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3$$

mentre  $\vec{G}$  è un vettore del reticolo reciproco:

$$\vec{G} = v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3$$

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j}$$

dove  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  e  $\vec{b}_3$  sono i vettori primitivi del reticolo reciproco e  $v_1$ ,  $v_2$  e  $v_3$  una terna di interi.

Quindi il prodotto scalare:

$$\vec{G} \cdot \vec{r}_j = (v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3) \cdot (x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3) = 2\pi(v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j)$$

E quindi il fattore di struttura possiamo esprimerlo come:

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i2\pi(v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j)}$$

Il fattore di struttura  $S$  non deve necessariamente essere reale poiché l'intensità di scattering è in relazione con  $S^*S$ , dove  $S^*$  è il complesso coniugato di  $S$ .

# 2.4 ANALISI DI FOURIER DELLA BASE

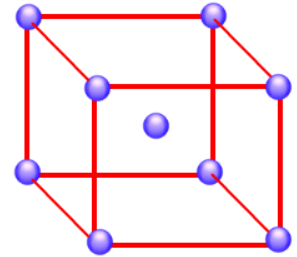
## 2.4.1 Fattore di struttura del reticolo cubico corpo centrato

La base della struttura bcc, riferita alla cella cubica convenzionale, ha due atomi identici, uno in  $x_1 = y_1 = z_1 = 0$  e l'altro  $x_2 = y_2 = z_2 = \frac{1}{2}$ .

Pertanto il fattore di struttura è pari a:

$$S = f[1 + e^{-i\pi(v_1+v_2+v_3)}]$$

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i2\pi(v_1x_j+v_2y_j+v_3z_j)}$$



dove  $f$  è il fattore di forma per un atomo.

Dalle proprietà dell'esponenziale si ottiene subito che:

$$\begin{aligned} S &= 0 && \text{se } v_1 + v_2 + v_3 \text{ è intero dispari} \\ S &= 2f && \text{se } v_1 + v_2 + v_3 \text{ è intero pari} \end{aligned}$$

Il sodio metallico ha struttura bcc.

Lo spettro di diffrazione non contiene righe del tipo (100), (300), (111) o (221); sono invece presenti righe del tipo (200), (110) e (222).



# 2.4 ANALISI DI FOURIER DELLA BASE

## 2.4.1 Fattore di struttura del reticolo cubico corpo centrato

Qual è l'interpretazione fisica del risultato secondo il quale la riflessione (100) scompare?

Normalmente la riflessione (100) è presente quando le riflessioni dai piani che circondano la cella cubica differiscono in fase per  $2\pi$ .

Nel reticolo bcc esiste un piano di atomi che interviene indicato nella figura come secondo piano, il quale quanto a potere di scattering è pari agli altri piani. Essendo situato a metà della distanza tra di essi, fornirà una riflessione ritardata in fase di  $\pi$  rispetto al primo piano e pertanto annullerà il contributo di quel piano.

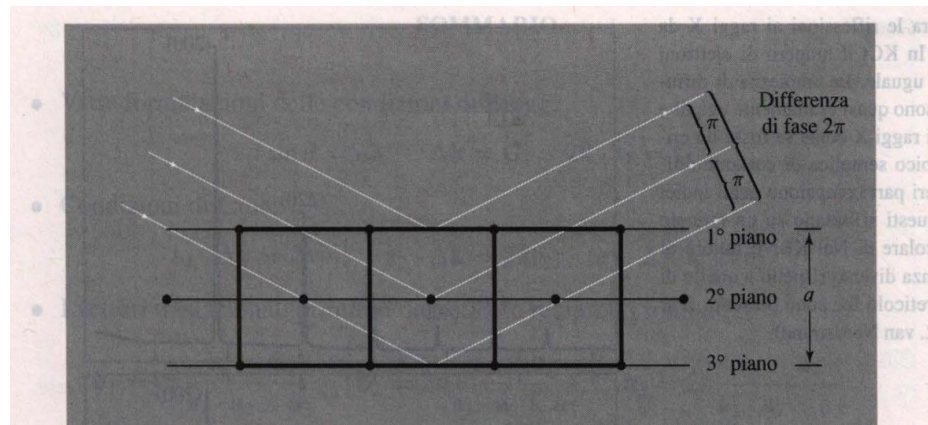


Figura 16 Spiegazione dell'assenza di una riflessione (100) da un reticolo cubico a corpo centrato. La differenza di fase fra piani successivi è  $\pi$ , perciò l'ampiezza riflessa da due piani adiacenti è  $1 + e^{-i\pi} = 1 - 1 = 0$ .

La cancellazione della riflessione (100) nel reticolo bcc si verifica perché i piani hanno identica composizione.

# 2.4 ANALISI DI FOURIER DELLA BASE

## 2.4.2 Fattore di struttura del reticolo cubico facce centrato

La base della struttura fcc riferita alla cella cubica convenzionale ha 4 atomi identici nelle posizioni:  $(000)$ ;  $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ ;  $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ ;  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ .

Pertanto il fattore di struttura sarà:

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i2\pi(v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j)}$$

$$S = f [1 + e^{-i\pi(v_2 + v_3)} + e^{-i\pi(v_1 + v_3)} + e^{-i\pi(v_1 + v_2)}]$$

Se tutti gli indici sono interi pari,  $S = 4f$ ;

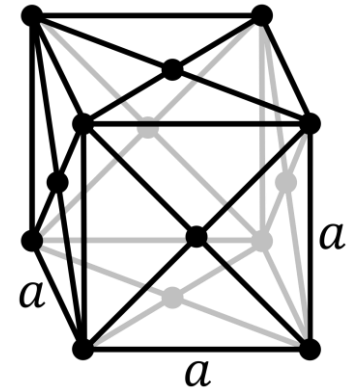
Se tutti gli indici sono interi dispari,  $S = -2f$ .

Se invece soltanto uno degli interi è pari, due degli esponenti saranno multipli dispari di  $-i\pi$  e (supponendo  $v_2$  pari) si ha:

$$S = f(1 - 1 + 1 - 1) = 0.$$

Se uno solo degli interi è dispari, vale lo stesso ragionamento e anche in questo caso  $S = 0$ .

Perciò nel reticolo fcc non si possono avere riflessioni per le quali gli indici sono in parte pari e in parte dispari.



# 2.4 ANALISI DI FOURIER DELLA BASE

## 2.4.3 Fattore di forma atomico

Nell'espressione trovata per il fattore di struttura, compare la quantità  $f_j$ , che è una misura del potere di scattering dell'atomo  $j$ -esimo nella cella unitaria.

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i2\pi(v_1x_j+v_2y_j+v_3z_j)}$$

Esso coinvolge il numero e la distribuzione degli elettroni atomici e la lunghezza d'onda e l'angolo di scattering della radiazione.

Illustriamo ora una derivazione con un calcolo classico.

Il fattore di forma è stato definito come:

$$f_j = \int dV n_j(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

in cui l'integrale è esteso alla concentrazione elettronica che è associata a un singolo atomo.

Sia  $\alpha$  l'angolo che  $\vec{r}$  forma con  $\vec{G}$ , allora  $\vec{G} \cdot \vec{r} = Gr \cos\alpha$ .

Se la distribuzione elettronica ha simmetria sferica rispetto all'origine, allora occorre effettuare un cambio di coordinate per rendere più semplice l'integrazione.

# 2.4 ANALISI DI FOURIER DELLA BASE

## 2.4.3 Fattore di forma atomico

Ricordando che la relazione tra coordinate cartesiane e coordinate sferiche:

$$\begin{cases} x = r \operatorname{sen} \alpha \cos \vartheta \\ y = r \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \vartheta \\ z = r \cos \alpha \end{cases} \text{ con } \begin{cases} r \in [0, +\infty) \\ \alpha \in [0, \pi] \\ \vartheta \in [0, 2\pi] \end{cases}$$

da cui si ricava che lo Jacobiano  $J$ :

$$J = \det \begin{pmatrix} \operatorname{sen} \alpha \cos \vartheta & r \cos \alpha \cos \vartheta & -r \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \vartheta \\ \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \vartheta & r \cos \alpha \operatorname{sen} \vartheta & r \operatorname{sen} \alpha \cos \vartheta \\ \cos \alpha & -r \operatorname{sen} \alpha & 0 \end{pmatrix} = -r^2 \operatorname{sen} \alpha$$

si ottiene che il passaggio da coordinate cartesiane a quelle sferiche in termini di infinitesimi di integrazione:

$$dV = dx dy dz = -r^2 \operatorname{sen} \alpha dr d\alpha d\vartheta = r^2 dr d\cos \alpha d\vartheta$$

# 2.4 ANALISI DI FOURIER DELLA BASE

## 2.4.3 Fattore di forma atomico

Il fattore di forma sarà:

$$f_j = \int_0^{2\pi} d\vartheta \int_0^\infty r^2 dr \int_{-1}^1 n_j(r) e^{-iGr \cos\alpha} d\cos\alpha$$

$$f_j = \int dV n_j(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

Risolvendo le due integrazioni nelle variabili angolari ( $x = \cos\alpha$ ):

$$f_j = 2\pi \int_0^\infty r^2 dr n_j(r) \frac{e^{-iGrx}}{iGr} \Big|_1^{-1} = 2\pi \int_0^\infty r^2 dr n_j(r) \frac{e^{iGr} - e^{-iGr}}{iGr}$$

Quindi il fattore di forma atomico sarà:

$$f_j = 4\pi \int_0^\infty r^2 dr n_j(r) \frac{\text{sen}(Gr)}{Gr}$$

Se la stessa densità elettronica totale fosse concentrata in  $r = 0$ , allora solamente  $Gr \rightarrow 0$  nell'integrale contribuirebbe all'integrando.

# 2.4 ANALISI DI FOURIER DELLA BASE

## 2.4.3 Fattore di forma atomico

In questo limite,  $\frac{\text{sen}(Gr)}{Gr} = 1$  e quindi:

$$f_j = 4\pi \int_0^\infty r^2 dr n_j(r) \frac{\text{sen}(Gr)}{Gr}$$

$$f_j = 4\pi \int_0^\infty r^2 dr n_j(r) = Z$$

cioè il numero di elettroni dell'atomo libero.

Perciò  $f$  è il rapporto tra l'ampiezza della radiazione diffusa dalla reale distribuzione elettronica in un atomo e quella diffusa da un elettrone localizzato in un punto.

Nel complesso la distribuzione elettronica in un solido, così come determinata mediante diffrazione di raggi X, è piuttosto vicina a quella propria degli atomi liberi.

Questa affermazione non significa però che gli elettroni più esterni o di valenza non siano ridistribuiti nel formare il solido; significa soltanto che le intensità delle riflessioni X sono ben rappresentate dai valori dei fattori di forma degli atomi liberi e non sono particolarmente influenzate da piccole ridistribuzioni degli elettroni.

# 2.5 PROBLEMI

## ESERCIZIO 2

Mostrare che il volume della cella primitiva del reticolo reciproco è pari a  $(2\pi)^3/V_C$ , dove  $V_C$  è il volume della cella primitiva del cristallo

Il volume della cella primitiva del reticolo reciproco è calcolabile a partire dai vettori primitivi del reticolo reciproco.

I vettori primitivi del reticolo reciproco sono:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$

## 2.5 PROBLEMI

Quindi il volume  $V_R$  della cella primitiva del reticolo reciproco sarà pari a:

$$V_R = \vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3 = (2\pi)^3 \frac{(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{(\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3)^3}$$

Supponiamo che i vettori primitivi del reticolo di Bravais coincidano con una triade di vettori ortogonali:

$$\vec{a}_1 = a_1 \hat{u}_x$$

$$\vec{a}_2 = a_2 \hat{u}_y$$

$$\vec{a}_3 = a_3 \hat{u}_z$$

Sviluppiamo quindi in numeratore:

$$(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) = a_2 a_3 \hat{u}_x \cdot a_1 a_3 a_1 a_2 \hat{u}_y \times \hat{u}_z = (a_1 a_2 a_3)^2$$

Sostituendo:

$$V_R = (2\pi)^3 \frac{(a_1 a_2 a_3)^2}{(a_1 a_2 a_3)^3} = \frac{(2\pi)^3}{a_1 a_2 a_3} = \frac{(2\pi)^3}{V_c}$$



# 2.5 PROBLEMI

In maniera analoga si può verificare che la relazione è ancora valida se i vettori primitivi del reticolo di Bravais hanno componenti multiple. Partiamo da:

$$V_R = \vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3$$

Sostituisco l'espressione per  $\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_C} \vec{a}_1 \times \vec{a}_2$ :

$$V_R = \frac{2\pi}{V_C} \vec{b}_1 \cdot [\vec{b}_2 \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)]$$

Usiamo la relazione del doppio prodotto vettoriale:

$$\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B})$$

$$V_R = \frac{2\pi}{V_C} \vec{b}_1 \cdot [\vec{a}_1(\vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2) - \vec{a}_2(\vec{b}_2 \cdot \vec{a}_1)]$$

Ricordando che  $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$  si ottiene subito che:

$$\vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2 = 2\pi$$

$$\vec{b}_2 \cdot \vec{a}_1 = 0$$

# 2.5 PROBLEMI

E quindi:

$$V_R = \frac{(2\pi)^2}{V_c} \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1$$

Sostituisco l'espressione per  $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_c} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3$ :

per ottenere:

$$V_R = \frac{(2\pi)^3}{V_c^2} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot \vec{a}_1$$

Poiché:

$$(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot \vec{a}_1 = V_c$$

Si ha:

$$V_R = \frac{(2\pi)^3}{V_c}$$

# 2.5 PROBLEMI

## ESERCIZIO 3

Si supponga che in un cristallo lineare vi siano identici  $M$  centri di scattering puntiformi in corrispondenza di ciascun punto reticolare  $\vec{r} = m\vec{a}$ , dove  $m$  è un intero. Determinare l'intensità totale della radiazione diffusa, la posizione del massimo di diffrazione e la sua larghezza.

Sia data una catena lineare di passo reticolare pari ad  $\vec{a}$ :



Abbiamo visto che in generale l'ampiezza di scattering è data da:

$$F = \int dV n(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

Trattandosi di una catena finita con  $M$  centri di scattering, l'integrale può essere sostituito con una sommatoria. Inoltre, poiché i centri di scattering sono puntiformi, possiamo assumere  $n(\vec{r}) = 1 \quad \forall \vec{r}$

# 2.5 PROBLEMI

Quindi l'ampiezza di scattering diventa:

$$F = \int dV n(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_{m=0}^M e^{-im\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}}$$

Utilizzando la convergenza della serie:

$$\sum_{m=0}^M x^m = \frac{1 - x^{M+1}}{1 - x}$$

Possiamo scrivere assumendo  $x = e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}}$ :

$$F = \frac{1 - e^{-i(M+1)\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}}}{1 - e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}}}$$

L'intensità totale  $I$  è pari al prodotto tra  $F$  e il suo complesso coniugato:

$$I = FF^*$$

# 2.5 PROBLEMI

Quindi:

$$I = FF^* = \frac{1 - e^{-iM\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}}}{1 - e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}}} \frac{1 - e^{iM\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}}}{1 - e^{i\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}}} = \frac{2 - e^{-iM\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}} - e^{iM\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}}}{2 - e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}} - e^{i\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}}}$$
$$= \frac{2 - 2\cos(M\Delta\vec{k}\cdot\vec{a})}{2 - 2\cos(\Delta\vec{k}\cdot\vec{a})} = \frac{\text{sen}^2\left(\frac{1}{2}M\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}\right)}{\text{sen}^2\left(\frac{1}{2}\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}\right)}$$

$$\text{sen}^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{1 - \cos\alpha}{2}$$

Avremo un massimo di diffrazione ogni volta che è soddisfatta la relazione:

$$\Delta\vec{k}\cdot\vec{a} = 2\pi h$$

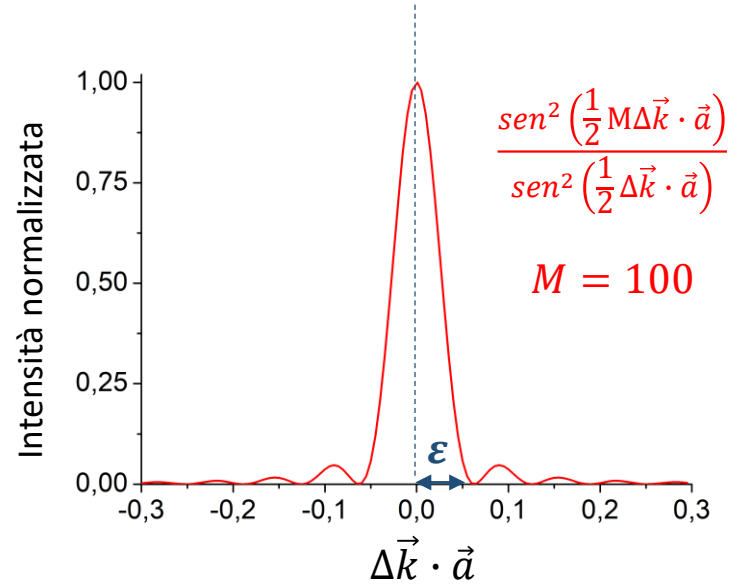
dove  $h$  è un intero.

La posizione dei massimi di diffrazione dipende dal passo reticolare, ma non dal numero di punti reticolari.

# 2.5 PROBLEMI

Per determinare la larghezza del massimo di diffrazione, modifichiamo di poco  $\Delta\vec{k}$  in corrispondenza del massimo e definiamo una quantità  $\varepsilon$  in modo che:

$$\Delta\vec{k} \cdot \vec{a} = 2\pi h + \varepsilon$$



Valutiamo  $\varepsilon$  in modo che fornisca il primo zero dopo il massimo di diffrazione.

$$\text{sen}\left(\frac{1}{2}M\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}\right) = \text{sen}\left[M\left(\pi h + \frac{\varepsilon}{2}\right)\right] = \text{sen}(M\pi h)\cos\left(\frac{M\varepsilon}{2}\right) + \cos(M\pi h)\text{sen}\left(\frac{M\varepsilon}{2}\right)$$

$$\text{sen}(\alpha + \beta) = \text{sen}\alpha\cos\beta + \text{sen}\beta\cos\alpha$$

Considerando che  $Mh$  è un intero, si ha

$$\text{sen}(M\pi h) = 0$$

$$\cos(M\pi h) = \pm 1$$

## 2.5 PROBLEMI

Quindi

$$\text{sen} \left( \frac{1}{2} M \Delta \vec{k} \cdot \vec{a} \right) = \pm \text{sen} \left( \frac{M \varepsilon}{2} \right)$$

e quindi il primo zero del massimo di diffrazione si ha quando l'argomento del seno è pari a  $\pi$ .

Quindi  $\varepsilon$  vale:

$$\varepsilon = \frac{2\pi}{M}$$

La larghezza del massimo di diffrazione è proporzionale a  $\frac{1}{M}$  e può essere estremamente stretta per valori grandi di  $M$ . Ovviamente, il risultato è facilmente estendibile anche per cristalli 3D.

# 2.5 PROBLEMI

## ESERCIZIO 4

Si determini il fattore di struttura  $S$  del diamante, mostrando che le riflessioni permesse soddisfano la condizione  $v_1 + v_2 + v_3 = 4n$ , in cui tutti gli indici sono pari e  $n$  è un intero qualunque, oppure tutti gli indici sono dispari.

La cella convenzionale del diamante è costituita da due reticoli cubici a facce centrate traslate una rispetto all'altra lungo un quarto di diagonale.

Il fattore di struttura è stato definito come:

$$S = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i2\pi(v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j)}$$

con  $f_j$  il fattore di forma atomico.

Poiché gli atomi sono identici:

$$S = f \sum_{j=1}^s e^{-i2\pi(v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j)}$$



## 2.5 PROBLEMI

Per quanto detto, la base del diamante è costituita dai due atomi identici posti nei punti 000 (vertice del primo fcc) e  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$  (vertice del secondo fcc). Quindi il fattore di struttura della base sarà:

$$S(\text{base}) = f \left[ 1 + e^{-i\frac{1}{2}\pi(v_1+v_2+v_3)} \right]$$

Il fattore di struttura può essere espresso come il prodotto tra il fattore di un reticolo fcc  $S(\text{fcc})$  e quello della base  $S(\text{base})$  :

$$S = S(\text{fcc}) \cdot S(\text{base})$$

Ricordando il fattore di struttura di un reticolo fcc:

$$S(\text{fcc}) = 1 + e^{-i\pi(v_2+v_3)} + e^{-i\pi(v_1+v_3)} + e^{-i\pi(v_1+v_2)}$$

Il fattore di struttura del diamante sarà:

$$S = f \left[ 1 + e^{-i\frac{1}{2}\pi(v_1+v_2+v_3)} \right] \left[ 1 + e^{-i\pi(v_2+v_3)} + e^{-i\pi(v_1+v_3)} + e^{-i\pi(v_1+v_2)} \right]$$

## 2.5 PROBLEMI

$$S = f \left[ 1 + e^{-i\frac{1}{2}\pi(v_1+v_2+v_3)} \right] \left[ 1 + e^{-i\pi(v_2+v_3)} + e^{-i\pi(v_1+v_3)} + e^{-i\pi(v_1+v_2)} \right]$$

Avevamo dimostrato che  $S(\text{fcc}) \neq 0$  se tutti gli indici sono pari o tutti gli indici sono dispari.

- Se tutti gli indici sono pari, il fattore di struttura della base è non nullo solo quando

$$v_1 + v_2 + v_3 = 4n$$

con  $n$  intero. In questi casi  $S = 8f$

- Se tutti gli indici sono dispari:

$$v_1 + v_2 + v_3 = 2n + 1$$

con  $n$  intero. In questi casi,  $S = \pm 4if$