

Diffusione elastica ed anelastica in un reticolo cristallino (radiazione e particelle)

• Premessa

Diffusione fenomeno in cui una radiazione principale incontra dei centri di diffusione (cariche), piccoli e in gran numero.

Il *modello classico* prevede che questi centri siano delle sorgenti secondarie di radiazione, della stessa frequenza di quella incidente.

Diffrazione incurvamento della radiazione intorno a ostacoli.

Interferenza combinazione di due radiazioni, tale che l'energia totale è massima in certi punti (interferenza costruttiva) e minima (eventualmente nulla, se le radiazioni hanno uguale ampiezza) in altri (interferenza distruttiva).

Non è necessario (credo) che le due radiazioni abbiano la stessa frequenza, ma nel caso di frequenze diverse i punti di massimo e di minimo non sono fermi.

• Introduzione

Per indagare sperimentalmente sulla natura reticolare dei cristalli, si usa mandare una 'sonda', sotto forma di :

- raggi X
- elettroni
- neutroni.

+ I raggi X interagiscono essenzialmente solo con gli elettroni del cristallo.

+ I fasci di elettroni interagiscono con elettroni e nuclei del cristallo : gli elettroni della sonda si muovono nel potenziale dovuto a elettroni e nuclei del cristallo, e ne vengono diffusi (in fisica l'interazione è in genere descritta da un potenziale).

+ I neutroni interagiscono essenzialmente solo con i nuclei; infatti sono molto più pesanti degli elettroni, e sono elettricamente neutri, dunque non interagiscono con essi.

Ricordiamo che sia che si tratti di radiazione che di particelle, la lunghezza d'onda associata alla sonda deve essere dell'ordine di grandezza delle distanze reticolari per avere interazione col cristallo.

Nel caso di particelle ricordiamo che la lunghezza d'onda di De Broglie è in relazione con la quantità di moto, e dunque con l'energia :

$$= \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2 m (E - V)}}.$$

Le distanze tipiche del reticolo sono dell'ordine dell' Ångstrom, e dunque nel caso degli elettroni bisogna fornirgli un'energia cinetica dell'ordine di 100 eV.

Per le **misure sperimentali**, si misura, in direzioni diverse da quella di incidenza, l'**energia** e il **vettore d'onda** della radiazione che 'emerge' dal cristallo per diffusione (vedi premessa).

* le variazioni di (direzione del) vettore d'onda \vec{k} (negli urti (perfettamente) elastici ci sono solo queste) permettono di risalire alla struttura del cristallo,

* Le variazioni di energia E (urti anelastici) permettono di risalire agli spettri di eccitazione vibrazionale.

Nel caso in cui l'interazione radiazione-cristallo sia schematizzabile come un urto (perfettamente) *elastico* per definizione la differenza di energia è nulla, e c'è solo un cambio di direzione di propagazione.

Dunque per risalire alle caratteristiche geometriche del cristallo è sufficiente studiare urti (perfettamente) elastici.

Gli urti *anelastici* sono caratterizzati per definizione anche da una variazione di energia, e dunque danno informazioni sugli spettri di eccitazione vibrazionale del cristallo.

- Ipotesi sulla geometria dell'esperimento -

Se si ipotizza che le dimensioni del cristallo sono molto minori delle distanze sorgente-cristallo e cristallo-rivelatore si possono assumere le onde sia incidente che 'secondaria' come onde piane.

- Condizioni per l'ipotesi di cristallo infinito -

Tuttavia non è possibile utilizzare cristalli indefinitamente piccoli, in quanto il modello che utilizziamo per descrivere il cristallo è un modello infinito (reticolo infinito).

Si vede che un reticolo infinito descrive bene un cristallo finito allorché il numero di 'siti' (atomi) della superficie esterna è molto minore dei 'siti interni' (o 'di bulk'). Questo perché le interazioni atomo-atomo nel cristallo sono essenzialmente a corto range.

Già con un cubo di 10 siti di spigolo si hanno circa 500 (esattamente 496) siti esterni e 1000 siti totali, con una differenza di un ordine di grandezza, che già basta.

• Determinazione del 'campo al rivelatore'

Ribadiamo che nell'ipotesi di sorgente della radiazione molto (infinitamente) lontana dal cristallo, l'onda incidente la considereremo un'onda piana.

La teoria elettromagnetica *classica* dice che se una carica del solido (elettroni) è investita da una radiazione elettromagnetica di frequenza ω e vettore d'onda \vec{k} , essa viene fatta oscillare da questa, e dunque riemette una radiazione della stessa frequenza (e quindi anche con vettore d'onda di eguale modulo).

Quando si irradia un cristallo ci sono le condizioni per il fenomeno della diffusione descritto nella premessa.

Ognuna delle cariche è un 'centro di diffusione': essa emette un'onda sferica, che è 'modulata' dalla radiazione incidente.

Allora il campo che arriva al rivelatore, dovuto alla singola carica posta nella posizione \vec{r}' è dato da

$$E_{\vec{r}} \propto Q_{\vec{r}'} \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{r} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}' - \omega t)} \quad (\text{campo al rivelatore dovuto alla singola carica})$$

dove Q è la carica posta in \vec{r}' , e r è la distanza tra la carica e il rivelatore.

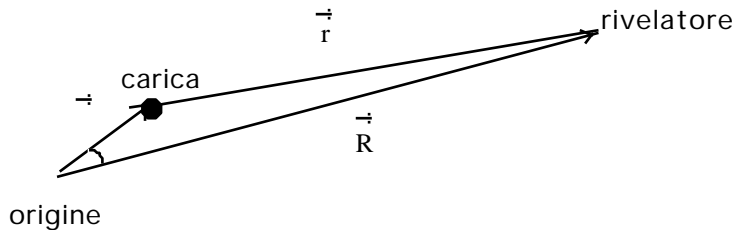
(vedi Bassani, pag 50, pag 52).

Infatti possiamo distinguere il primo fattore (il rapporto) che descrive un'onda sferica con centro nella carica (e raggio r), e il secondo fattore, che è l'onda piana incidente, e che può essere visto come un 'fattore modulante' (nel tempo), che dipende da \vec{r} .

* geometria dell'apparato sperimentale

Scegliamo un riferimento con l'origine all'interno del cristallo, ad esempio in un punto reticolare.

La situazione è descritta dal seguente schema :



La carica posta in \vec{a} emette un'onda (onda diffusa) il cui campo elettrico si trova nel piano individuato dal vettore di accelerazione della carica stessa e dalla congiungente la carica col rivelatore, ed ha direzione ortogonale a questa congiungente.

Abbiamo già detto che le dimensioni del cristallo sono molto minori della distanza cristallo-rivelatore.

Allora, anche se il campo dell'onda emessa da un'altro centro di diffusione ha una direzione diversa, possiamo approssimare tutti i campi della radiazione diffusa come paralleli.

Beninteso, stiamo parlando della porzione di radiazione che parte dal cristallo 'in una certa direzione'. Infatti questa approssimazione ci serve solo per poter dire che il campo totale che arriva al rivelatore è la somma algebrica dei campi dovuti ai singoli centri di diffusione, e non la somma vettoriale.

Poichè ci sono molti centri di diffusione (che emettono alla stessa frequenza), si hanno fenomeni di interferenza tra le diverse onde diffuse, e dunque un complessivo fenomeno di diffrazione della radiazione incidente.

Vedremo che a causa della regolarità della disposizione dei centri di diffusione (reticolo) la diffrazione è tale che solo in opportune direzioni, dipendenti dalla lunghezza d'onda della sorgente e dalla periodicità del cristallo (parametri reticolari & base) si osserva radiazione diffratta.

Non occorre, per i nostri scopi, indagare nel dettaglio del fenomeno.

Basta usare i due fatti che a grande distanza dalla sorgente le onde sono piane, e che ogni centro di diffusione emette onde sferiche.

* approssimazioni

Per arrivare al **campo totale al rivelatore** facciamo alcune approssimazioni.

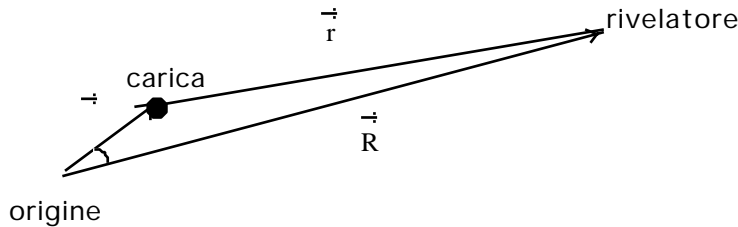
Vogliamo ottenere un'espressione approssimata della distanza cristallo-rivelatore \vec{r} , da sostituire nell'espressione del campo al rivelatore dovuto alla singola carica.

Per ottenere un'espressione approssimata di \vec{r} si usa il teorema di Carnot e poi si fa uno sviluppo in serie in $1/R$ troncato al prim'ordine.

Questa, ed altre approssimazioni (come il confondere la direzione di \vec{r} con la direzione di \vec{R}) sono

basate tutte sull'ipotesi che le dimensioni del cristallo sono molto minori delle distanze di questo da sorgente e rivelatore.

Ripetiamo lo schema geometrico :



Per la trigonometria (teorema di Carnot) si ha :

$$r^2 = R^2 + r^2 - 2 R r \cos \theta$$

$$r = (R^2 + r^2 - 2 R r \cos \theta)^{1/2}$$

dividiamo ambo i membri per R

$$\frac{r}{R} = \left(1 + \frac{r^2}{R^2} - 2 \frac{r}{R} \cos \theta \right)^{1/2}$$

Vogliamo sviluppare in serie rispetto a r/R e approssimare al prim'ordine (ricordiamo che $d \ll R \ll R$). In vista di ciò possiamo cominciare a eliminare il termine r^2/R^2 , che è del second'ordine

$$\frac{r}{R} \approx \left(1 - 2 \frac{r}{R} \cos \theta \right)^{1/2}$$

Tenendo presente che lo sviluppo di $(1 \pm x)^n$ è :

$$(1 \pm x)^n \approx 1 \pm n x$$

(vedi) si ha :

$$\frac{r}{R} \approx 1 - \frac{1}{2} 2 \frac{r}{R} \cos \theta$$

$$r \approx R - r \cos \theta$$

Sostituendo quest'espressione approssimata della distanza 'carica emettitrice - rivelatore' nell'espressione del campo al rivelatore dovuto alla singola carica

$$E_{-} \propto Q_{-} \frac{e^{i k r}}{r} e^{i (\vec{k} \cdot \vec{r} - t)}$$

si ha :

$$E_{-} \propto Q_{-} \frac{e^{i (k R - k' \cos \theta)}}{R} e^{i (\vec{k} \cdot \vec{r} - t)}$$

dove abbiamo anche approssimato $r \approx R$ al denominatore.

Adesso, come accennato prima, approssimiamo il campo al rivelatore come somma algebrica dei campi dovuti alle singole cariche.

In altre parole facciamo una somma su tutte le cariche emettitrici del cristallo (somma su tutti i possibili \vec{r}):

$$\begin{aligned} E &\propto \sum_{-} Q_{-} \frac{e^{i (k R - k' \cos \theta)}}{R} e^{i (\vec{k} \cdot \vec{r} - t)} \\ &= \left[\sum_{-} Q_{-} e^{i (\vec{k} \cdot \vec{r} - k' \cos \theta)} \right] e^{i (k R - t)} \end{aligned}$$

dove abbiamo portato fuori dalla somma le quantità che non dipendono da \vec{r} e abbiamo inglobato nel fattore di proporzionalità anche il denominatore R .

Se adesso introduciamo un vettore d'onda \vec{k}' definito dalla relazione

$$k' \cos \theta \equiv \vec{k}' \cdot \vec{r}$$

possiamo scrivere

$$E \propto \sum_{-} Q_{-} e^{i (\vec{k} \cdot \vec{r} - \vec{k}' \cdot \vec{r})}$$

dove abbiamo inglobato nel fattore di proporzionalità anche il termine $e^{i (k R - t)}$ che è 'costante' nel senso che non dipende da \vec{r} e k .

* interpretazione di \vec{k}'

In base alla sua definizione, \vec{k}' è un vettore di modulo pari al modulo del vettore d'onda dell'onda incidente \vec{k} e, a rigore, diretto come \vec{R} .

tuttavia, sempre nell'ipotesi che le dimensioni del cristallo sono molto minori della distanza cristallo rivelatore, possiamo fare un'approssimazione e dire che \vec{k}' è diretto come \vec{r} , cioè lungo la direzione 'carica - rivelatore'.

Ma adesso osserviamo che il tipo di diffusione che stiamo ipotizzando è una diffusione perfettamente elastica, e dunque il vettore d'onda della radiazione diffusa è uguale in modulo al

vettore d'onda della radiazione incidente!

Allora possiamo concludere che \vec{k}' è proprio il vettore d'onda della radiazione diffusa che arriva al rivelatore, perché ha lo stesso modulo del vettore d'onda della radiazione incidente, e ha (approssimando) direzione lungo la 'coniungente carica - rivelatore'.

Alla luce di questa osservazione è utile definire la quantità

$$\vec{k} \equiv \vec{k} - \vec{k}'$$

che ha il significato di 'variazione del vettore d'onda della radiazione, in seguito alla diffusione, riferita alla porzione di radiazione diffusa che arriva al rivelatore.

Dunque possiamo finalmente scrivere il campo complessivo 'al rivelatore' come

$$\boxed{E \propto \sum Q_{\nu} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}_{\nu}}} \quad (\text{campo totale al rivelatore})$$

* specificità del cristallo

Fin'ora il discorso è generale.

Adesso teniamo conto delle caratteristiche del cristallo (reticolo & base) e le 'esplicitiamo' nell'espressione del campo totale.

Cominciamo con l'esplicitare la posizione della carica \vec{r}_{ν} all'interno del cristallo come :

$$\boxed{\vec{r}_{\nu} = \vec{R}_n + \vec{d}_{\mu} + \vec{r}_{\nu\mu}} \quad (\text{posizione della carica})$$

dove :

- $\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$

è un vettore del reticolo diretto che individua la cella elementare

- \vec{d}_{μ}

è la posizione (del nucleo) dell'atomo di specie μ all'interno della cella (base)

- $\vec{r}_{\nu\mu}$

è la posizione dell'elemento di carica dell'atomo, rispetto al nucleo.

Nell'espressione del campo totale al rivelatore abbiamo prima scritto una generica 'somma su tutte le posizioni delle cariche del cristallo' (somma su \vec{r}_{ν}).

Alla luce di quanto appena detto, possiamo dunque esplicitare questa 'somma' in una somma su

tutti i punti reticolari, una somma su tutti gli atomi che compongono la base, e un integrale sulla carica dell'atomo.

Dunque, introdotta la funzione *densità di carica dell'atomo di specie* μ

$$\rho_{\mu}(\vec{r}) \quad (\text{densità di carica dell'atomo di specie } \mu)$$

il campo totale diventa :

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &\propto \sum_{n_1, n_2, n_3} \sum_{\mu} \int_{V_c} \rho_{\mu}(\vec{r}) e^{i \vec{k} \cdot (\vec{R}_n + \vec{d}_{\mu} + \vec{r})} d\vec{r} \\ &= \sum_{n_1, n_2, n_3} \sum_{\mu} \int_{V_c} \rho_{\mu}(\vec{r}) e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}_n} e^{i \vec{k} \cdot \vec{d}_{\mu}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r}. \end{aligned}$$

Per separare un po' le cose cominciamo a portare fuori dall'integrale ciò che non dipende da \vec{r}

$$= \sum_{n_1, n_2, n_3} \sum_{\mu} e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}_n} e^{i \vec{k} \cdot \vec{d}_{\mu}} \int_{V_c} \rho_{\mu}(\vec{r}) e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r}.$$

Adesso osserviamo che l'integrale dipende da μ (la densità è riferita ad ogni atomo).

Chiamiamo il valore di quest'integrale 'fattore di struttura atomica', che si può vedere come la trasformata di Fourier della distribuzione di carica nell'atomo di specie μ :

$$\int_{V_c} \rho_{\mu}(\vec{r}) e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = f_{\mu}(\vec{k}) \quad (\text{fattore di struttura atomica}).$$

Dunque possiamo scrivere

$$= \sum_{n_1, n_2, n_3} \sum_{\mu} e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}_n} e^{i \vec{k} \cdot \vec{d}_{\mu}} f_{\mu}(\vec{k}).$$

Adesso osserviamo che l'argomento delle due somme si può dividere in due termini 'indipendenti', e dunque possiamo 'fattorizzare' le due somme (a rigore la cosa si fa in due tempi, tirando fuori da ogni sommatoria le cose che non dipendono dal suo indice) :

$$\mathbf{E} \propto \left(\sum_{n_1, n_2, n_3} e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}_n} \right) \left(\sum_{\mu} f_{\mu}(\vec{k}) e^{i \vec{k} \cdot \vec{d}_{\mu}} \right).$$

Il primo termine è legato al reticolo di Bravais (reticolo diretto).

Il secondo termine si chiama 'fattore di struttura geometrico', ed è legato alla configurazione della base nella cella elementare.

L'intensità misurata dal rivelatore è proporzionale al modulo quadro del campo :

$$I \propto \left| \sum_{n_1, n_2, n_3} e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}_n} \right|^2 \left| \sum_{\mu} f_{\mu}(\vec{k}) e^{i \vec{k} \cdot \vec{d}_{\mu}} \right|^2$$

*** termine “tipo risonanza”**

Cominciamo a studiare il primo termine.

La somma che compare nel primo termine è la somma su tutti i siti del cristallo, cioè su tutte le celle elementari.

Poiché il cristallo reale ha un numero finito di celle, le somme sono finite, e dunque si possono ‘fattorizzare’ nelle tre direzioni.

In particolare, se il cristallo ha N_1 celle nella direzione \vec{a}_1 , N_2 celle nella direzione \vec{a}_2 e N_3 celle nella direzione \vec{a}_3 si ha :

$$I \propto \left| \sum_{n_1, n_2, n_3} e^{i \vec{k} \cdot (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3)} \right|^2$$

$$I \propto \left| \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{i \vec{k} \cdot n_1 \vec{a}_1} \right|^2 \left| \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{i \vec{k} \cdot n_2 \vec{a}_2} \right|^2 \left| \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{i \vec{k} \cdot n_3 \vec{a}_3} \right|^2$$

Calcoliamo esplicitamente uno dei fattori.

Posto

$$\vec{k} \cdot \vec{a}_1 \equiv x$$

e

$$e^{ix} \equiv y$$

si ha (serie geometrica)

$$\sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{i \vec{k} \cdot n_1 \vec{a}_1} = \sum_{n_1=0}^{N_1-1} y^{n_1} = \frac{1-y^{N_1}}{1-y} = \frac{1-e^{i N_1 x}}{1-e^{ix}}$$

e quindi

$$\left| \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{i \vec{k} \cdot n_1 \vec{a}_1} \right|^2 = \left| \frac{1-e^{i N_1 x}}{1-e^{ix}} \right|^2.$$

Per ottenere una forma più comoda di questa espressione facciamo dei passaggi. Mettendo a fattore opportunamente si ha :

$$= \left| \frac{e^{i \frac{1}{2} N_1 x} \left(e^{-i \frac{1}{2} N_1 x} - e^{i \frac{1}{2} N_1 x} \right)}{e^{i \frac{1}{2} x} \left(e^{-i \frac{1}{2} x} - e^{i \frac{1}{2} x} \right)} \right|^2$$

$$= \frac{\left| e^{i \frac{1}{2} N_1 x} \right|^2}{\left| e^{i \frac{1}{2} x} \right|^2} \left| \frac{e^{-i \frac{1}{2} N_1 x} - e^{i \frac{1}{2} N_1 x}}{e^{-i \frac{1}{2} x} - e^{i \frac{1}{2} x}} \right|^2$$

considerando che il modulo quadro di un esponenziale immaginario (fase) è 1

$$= \left| \frac{e^{-i \frac{1}{2} N_1 x} - e^{i \frac{1}{2} N_1 x}}{e^{-i \frac{1}{2} x} - e^{i \frac{1}{2} x}} \right|^2$$

adesso usiamo le formule di Eulero (vedi) :

$$= \left| \frac{-2 i \sin \frac{1}{2} N_1 x}{-2 i \sin \frac{1}{2} x} \right|^2$$

Per una quantità reale il modulo quadro coincide col quadrato, inoltre semplifichiamo i fattori numerici davanti ai seni, ottenendo infine :

$\frac{\sin^2 \frac{x}{2} N_1}{\sin^2 \frac{x}{2}} \equiv F(x)$	(termine "tipo risonanza")
---	----------------------------

*** studio del "termine 'tipo risonanza' "**

Studiamo questa funzione.

Per evitare equivoci notiamo che questa funzione si distingue dal cosiddetto 'termine risonante' incontrato studiando l'interazione radiazione-atomi (vedi) in quanto qui c'è un seno al quadrato anche al denominatore.

Per $x=0$ si ha una forma indeterminata $0/0$, che andiamo a risolvere.

Per risolvere questa forma indeterminata consideriamo il limite notevole

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1.$$

Questo limite lo possiamo mettere anche nella forma

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin N x}{N x} = 1$$

dove N è una costante. Essendo una costante, possiamo portare la N che compare al denominatore fuori dal limite :

$$\frac{1}{N} \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin N x}{x} = 1$$

da cui si ha il limite

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin N x}{x} = N.$$

Ciò detto, consideriamo il nostro limite

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin^2 \frac{x}{2} N_1}{\sin^2 \frac{x}{2}}$$

ai fini del limite la variabile $x/2$ può essere tranquillamente trasformata in x :

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin^2 x N_1}{\sin^2 x}$$

poi usiamo il fatto che il prodotto del limite è uguale al limite del prodotto :

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin^2 x N_1}{\sin^2 x} = \left(\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x N_1}{\sin x} \right) \left(\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x N_1}{\sin x} \right)$$

dunque sviluppiamone uno solo.

Moltiplichiamo e dividiamo tutto il limite per N , e poi la N al denominatore, in quanto costante, la portiamo dentro :

$$N \lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{N} \frac{\sin x N}{\sin x}$$

poi moltiplichiamo e dividiamo l'argomento del limite per x :

$$N \lim_{x \rightarrow 0} \frac{x}{N x} \frac{\sin N x}{\sin x} = N \lim_{x \rightarrow 0} \frac{x}{\sin x} \frac{\sin N x}{N x}$$

ora riutilizziamo "limite del prodotto = prodotto dei limiti"

$$N \lim_{x \rightarrow 0} \frac{x}{\sin x} \frac{\sin N x}{N x} = N \lim_{x \rightarrow 0} \frac{x}{\sin x} \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin N x}{N x} = N.$$

Dunque ricapitolando :

$$\boxed{\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin^2 x N_1}{\sin^2 x} = N_1^2}.$$

Dunque la forma indeterminata è risolta : il valore della funzione in $x=0$ è N_1^2 :

$$F(0) = N_1^2.$$

Calcolato il valore della funzione nello zero continuiamo il suo studio.

Notiamo che la funzione è sempre positiva (essendo un quadrato). Inoltre è una funzione periodica.

Cerchiamo gli zeri della funzione :

$$\frac{\sin^2 \frac{x}{2} N_1}{\sin^2 \frac{x}{2}} = 0$$

Il denominatore non può andare all'infinito, quindi l'unica è che si annulli il numeratore.

$$\sin^2 \frac{x}{2} N_1 = 0$$

$$\frac{x}{2} N_1 = l$$

$$x = \frac{l2}{N_1} \quad (\text{zeri del numeratore})$$

dove l è un intero relativo.

Per cercare i massimi, poiché il numeratore è limitato, l'unica chance di avere dei valori grossi della funzione è quando il denominatore diventa piccolo, o si annulla.

Vediamo che il denominatore si annulla in

$$x = l' 2$$

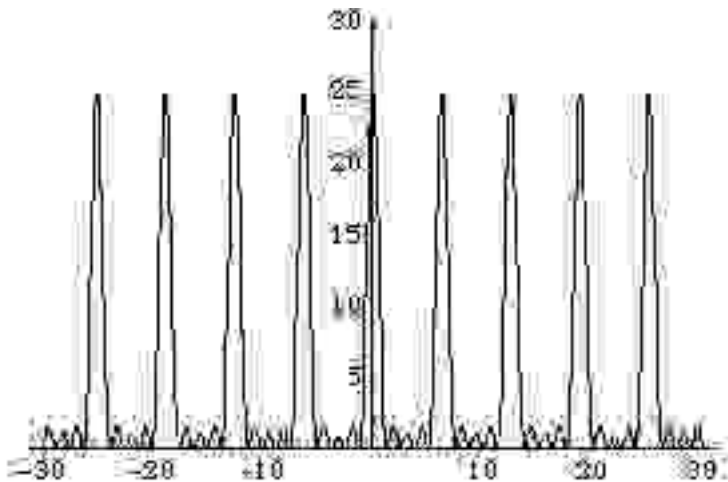
con l' intero relativo.

Però osserviamo che ci sono dei punti in cui si annulla il numeratore ma non il denominatore. Invece tutti gli zeri del denominatore sono anche zeri del numeratore. Dunque negli zeri del denominatore si ha una forma indeterminata.

Questa forma indeterminata è la stessa vista nell'origine, che si risolve in maniera analoga.

Facendo uno studio della funzione accurato (o dandola "in pasto" a Mathematica per graficarla) si vede che in questi punti in cui si ha la forma indeterminata si hanno dei picchi più grandi (massimi principali) la cui altezza come abbiamo visto vale N_1^2 (dove N_1 è numero di celle che formano il reticolo lungo il primo vettore di traslazione elementare) mentre nelle zone tra due di questi massimi si hanno dei picchi più piccoli (massimi secondari) che al crescere di N_1 diventano trascurabili.

Di seguito ecco un grafico prodotto con Mathematica :



(vedi file di Mathematica).

Il primo zero subito dopo il massimo principale si ha per

$$\frac{x}{2} N_1 =$$

$$x = \frac{2}{N_1}$$

e quindi la larghezza del 'picco' è inversamente proporzionale al numero di celle N_1 .

Si dimostra che al tendere di N_1 il picco della funzione tende ad una delta di Dirac.

- Conclusioni su $F(x)$ -

Concludiamo ritornando a considerare l'intero 'primo fattore' dell'intensità della radiazione diffusa ("termine 'tipo risonanza'"), che è il prodotto di tre fattori della forma $F(x)$ riferiti ai tre diversi assi principali d'inerzia.

La radiazione è dunque essenzialmente non nulla solo nei 'massimi principali'

$$x = l' 2$$

(ricordiamo che quando i valori di N_i crescono, i massimi principali si stringono e crescono)

Considerando tutti e tre i fattori, l'intensità al rivelatore è proporzionale a

$$N^2 = N_1^2 N_2^2 N_3^2.$$

Ricordando adesso come avevamo definito x (e analogamente per le altre direzioni reticolari) si ha che la condizione per cui si osservano i massimi di intensità è

$$\begin{cases} \vec{k} \cdot \vec{a}_1 = 2p \\ \vec{k} \cdot \vec{a}_2 = 2q \\ \vec{k} \cdot \vec{a}_3 = 2r \end{cases} \quad (\text{massimi del 'termine di risonanza'})$$

con p , q e r interi relativi.

Ma questa condizione è equivalente a dire :

$$e^{i \vec{k} \cdot (p \vec{a}_1 + q \vec{a}_2 + r \vec{a}_3)} = 1$$

$$e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}} = 1.$$

Dunque i massimi di intensità si hanno se il vettore \vec{k} appartiene al reticolo reciproco!
(In effetti il reticolo reciproco è stato definito a partire da questa proprietà).

Questo risultato si chiama **legge di von Laue**.

• Studio del fattore di struttura geometrico

Fin qui non abbiamo tenuto conto del secondo termine che compare nell'espressione dell'intensità, detto *fattore di struttura geometrico* (vedi) :

$$\sum_{\mu} f_{\mu}(\vec{k}) e^{i \vec{k} \cdot \vec{d}_{\mu}}$$

dove

$$f_{\mu}(\vec{k}) \equiv \int_{V_c} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (\text{fattore di struttura atomico})$$

Questo termine tiene conto degli atomi presenti nella cella elementare (base).

Se per esempio gli atomi del cristallo sono tutti uguali, e situati tutti in punti reticolari, possiamo dire che in un certo senso "non c'è base" (sicuramente il gruppo di simmetria è il gruppo oloedrico), e dunque i massimi principali hanno tutti lo stesso valore.

Vediamo con degli esempi cosa succede quando invece c'è una base.

Qui ci limiteremo a considerare cristalli che hanno un reticolo cubico.

Prendiamo come 'riferimento' la cella unitaria del reticolo cubico semplice.

Questo si esprime anche dicendo che consideriamo non una cella elementare, ma una *cella convenzionale*.

In altre parole, sia che vogliamo indicare le posizioni della base, sia che vogliamo indicare posizioni reticolari di un reticolo cubico "non semplice" (centri delle facce o centri del cubo) useremo la notazione :

$$\vec{d}_\mu = x_1 \vec{a}_1 + x_2 \vec{a}_2 + x_3 \vec{a}_3$$

dove \vec{a}_1, \vec{a}_2 e \vec{a}_3 sono i vettori di traslazione elementare del reticolo cubico semplice (i tre spigoli del cubo), mentre x_1, x_2 e x_3 sono tre numeri minori di 1.

Calcoliamo adesso il prodotto scalare all'argomento dell'esponenziale.

Come accennato prima, a noi interessano solo le posizioni (del rivelatore) in cui si osservano i massimi dell'intensità della radiazione diffusa. Dunque possiamo considerare che \vec{k} sia un vettore del reticolo reciproco.

Allora si ha

$$\vec{k} \cdot \vec{d}_\mu = (m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3) \cdot (x_1 \vec{a}_1 + x_2 \vec{a}_2 + x_3 \vec{a}_3)$$

e, se teniamo presente che per definizione di reticolo reciproco si ha :

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2 \quad i, j$$

sarà :

$$\vec{k} \cdot \vec{d}_\mu = 2 (m_1 x_1 + m_2 x_2 + m_3 x_3)$$

Osserviamo e ribadiamo che, se ci limitiamo alle posizioni in cui l'intensità al rivelatore è massima, i \vec{k} sono punti del reticolo reciproco, e dunque gli m_i sono numeri interi (coefficienti dei punti del reticolo reciproco); invece gli x_i sono numeri (reali, o comunque razionali) minori di 1.

Questo è vero in generale.

Osserviamo che assegnare la base consiste nell'assegnare le terne di numeri (x_1, x_2, x_3) .

- esempio 1 -

Consideriamo un cristallo con reticolo cubico, la cui base sia formata da due soli atomi, uno nell'origine $(0, 0, 0)$ e un'altro al centro del cubo : $(a/2, a/2, a/2)$.

Dunque, la somma che compare nel fattore di struttura geometrico ha solo due termini :

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} f_{\mu}(\vec{k}) e^{i \vec{k} \cdot \vec{d}_{\mu}} &= f_1(\vec{G}) e^{i 2\pi (0 m_1 + 0 m_2 + 0 m_3)} + f_2(\vec{G}) e^{i 2\pi \left(\frac{1}{2} m_1 + \frac{1}{2} m_2 + \frac{1}{2} m_3\right)} \\ &= f_1(\vec{G}) + f_2(\vec{G}) e^{i \pi (m_1 + m_2 + m_3)}. \end{aligned}$$

A questo punto bisogna calcolare i fattori di struttura atomici.

Notiamo che, poiché come detto prima siamo interessati solo alle posizioni (del rivelatore) in cui la radiazione è massima, all'argomento del fattore di struttura atomico compare un vettore del reticolo reciproco (e non il generico \vec{k}).

Ricordiamo che il fattore di struttura atomico, come dice il nome, è legato al tipo di atomo. Dunque a questo punto si hanno due casi a seconda che i due atomi della base sono uguali o no.

caso a)

Se i due **atomi** sono **uguali** i due fattori di struttura atomici sono uguali e sia ha :

$$I \propto \left| f(\vec{G}) \left[1 + e^{i \pi (m_1 + m_2 + m_3)} \right] \right|^2 = f^2(\vec{G}) \left| 1 + e^{i \pi (m_1 + m_2 + m_3)} \right|^2.$$

Notiamo adesso che all'argomento dell'esponenziale (che è un esponenziale immaginario, una 'fase') c'è un multiplo intero di π (infatti gli m_i sono tutti interi).

Esplicitiamo la 'fase' in forma trigonometrica :

$$\begin{aligned} I &\propto f^2 \left| 1 + \left[\cos \pi (m_1 + m_2 + m_3) + i \sin \pi (m_1 + m_2 + m_3) \right] \right|^2 \\ &= f^2 \left| 1 + \cos \pi (m_1 + m_2 + m_3) + i \sin \pi (m_1 + m_2 + m_3) \right|^2. \end{aligned}$$

Osserviamo che il seno è sempre nullo, per tutti i multipli di π e dunque rimane :

$$I \propto f^2 \left| 1 + \cos \pi (m_1 + m_2 + m_3) \right|^2.$$

Dunque l'argomento del modulo quadro vale 2 o 0 a seconda che il coseno vale 1 o -1.

Allora dobbiamo distinguere a seconda che la somma dei tre coefficienti del reticolo reciproco è pari o dispari :

$$\begin{cases} I \propto 0 & \text{se } (m_1 + m_2 + m_3) \text{ è pari} \\ I \propto 4 f^2 & \text{se } (m_1 + m_2 + m_3) \text{ è dispari} \end{cases}.$$

caso b)

Vediamo adesso il caso in cui i due atomi sono diversi :

$$I \propto \left| f_1 + f_2 e^{i(m_1+m_2+m_3)} \right|^2$$

con conti analoghi ai precedenti si ha

$$\propto \left| f_1 + f_2 \left[\cos(m_1+m_2+m_3) + i \sin(m_1+m_2+m_3) \right] \right|^2$$

$$\propto \left| f_1 + f_2 \left[\cos(m_1+m_2+m_3) \right] \right|^2$$

$$\propto \begin{cases} \left| f_1 - f_2 \right|^2 & \text{se } (m_1+m_2+m_3) \text{ è dispari} \\ \left| f_1 + f_2 \right|^2 & \text{se } (m_1+m_2+m_3) \text{ è pari} \end{cases}$$

Ricapitolando :

* se i due atomi sono uguali, in tutti i punti dello spazio attorno al campione irradiato tali che \vec{k} è un vettore del reticolo reciproco, si osserveranno dei massimi dell'intensità della radiazione diffusa, mentre altrove la radiazione sarà trascurabile.

Tuttavia in queste "posizioni corrispondenti al reticolo reciproco" il valore del massimo può essere **nullo** o **valere $4 f^2$** a seconda che la somma dei tre coefficienti del reticolo reciproco è pari o dispari.

* Se i due atomi sono diversi invece, in tutte le "posizioni corrispondenti al reticolo reciproco" si osserva radiazione diffusa, la cui intensità è proporzionale a $|f_1 \pm f_2|^2$ a seconda che la somma dei tre coefficienti del reticolo reciproco è pari o dispari.

Concludiamo facendo notare che comunque i fattori di struttura atomici dipendono da \vec{G} , e dunque comunque l'intensità della radiazione è 'modulata' a seconda del punto del reticolo reciproco (vedi oltre).

- esempio 2 -

Consideriamo il caso di quattro atomi per ogni cella convenzionale messi nelle posizioni :

$$(0, 0, 0) ; (a/2, a/2, 0) ; (a/2, 0, a/2) ; (0, a/2, a/2)$$

(dunque si tratta di un reticolo cubico a facce centrate).

Scriviamo le posizioni \vec{d}_μ dei quattro atomi nella "base dei vettori di traslazione elementare del reticolo cubico semplice" :

$$\vec{d}_1 = \vec{0}$$

$$\vec{d}_2 = \frac{1}{2} \vec{a}_1 + \frac{1}{2} \vec{a}_2$$

$$\vec{d}_3 = \frac{1}{2} \vec{a}_1 + \frac{1}{2} \vec{a}_3$$

$$\vec{d}_4 = \frac{1}{2} \vec{a}_2 + \frac{1}{2} \vec{a}_3.$$

Dunque per l'intensità della radiazione nei "punti associati al reticolo reciproco" possiamo dire che :

$$I \propto \left| f_1 + f_2 e^{i(m_1+m_2)} + f_3 e^{i(m_1+m_3)} + f_4 e^{i(m_2+m_3)} \right|^2$$

A questo punto, analogamente al precedente esempio, dobbiamo distinguere a seconda che gli atomi, e quindi i fattori di struttura atomici, sono tutti uguali o no, e a seconda della parità della somma dei coefficienti del reticolo reciproco.

Consideriamo solo il caso in cui almeno uno degli atomi è diverso dagli altri.

Notiamo che agli argomenti degli esponenziali compaiono di volta in volta le somme di soli due coefficienti del reticolo reciproco.

Notiamo che la somma di due numeri interi pari e la somma di due numeri interi dispari è sempre pari, mentre la somma di due numeri interi con parità diversa è sempre dispari.

Allora possiamo dire che :

$$I \propto \begin{cases} |f_1 + f_2 + f_3 + f_4|^2 & \text{se } m_1, m_2, m_3 \text{ hanno la stessa parità} \\ |f_1 - f_2 - f_3 + f_4|^2 & \text{se } m_1 \text{ ha parità diversa da } m_2 \text{ e } m_3 \\ |f_1 - f_2 + f_3 - f_4|^2 & \text{se } m_2 \text{ ha parità diversa da } m_1 \text{ e } m_3 \\ |f_1 + f_2 - f_3 - f_4|^2 & \text{se } m_3 \text{ ha parità diversa da } m_1 \text{ e } m_2 \end{cases}.$$

se i fattori di struttura atomica sono tutti uguali si possono mettere in evidenza, e si ha :

$$I \propto f^2 \left| 1 + e^{i(m_1+m_2)} + e^{i(m_1+m_3)} + e^{i(m_2+m_3)} \right|^2$$

$$\propto \begin{cases} 16 f^2 & \text{se la parità dei tre fattori è la stessa} \\ 0 & \text{se uno dei tre fattori ha parità diversa} \end{cases}.$$

- esempio 3 -

Consideriamo il diamante

Ricordiamo che il diamante ha una struttura che consiste in due reticoli cubici a facce centrate, traslati l'uno rispetto all'altro di $(a/4, a/4, a/4)$.

Dunque ci aspettiamo di poter recuperare alcuni risultati dell'esempio precedente, che trattava un solo reticolo cubico a facce centrate.

E infatti, in questo caso il fattore di struttura geometrico ha 8 termini : gli stessi 4 dell'esempio precedente, più gli altri 4 'traslati'.

Più precisamente, riportiamo di seguito i vettori di posizione 'riferiti al cubico semplice' :

$$\vec{d}_1 = \vec{0}$$

$$\vec{d}_2 = \frac{1}{2} \vec{a}_1 + \frac{1}{2} \vec{a}_2$$

$$\vec{d}_3 = \frac{1}{2} \vec{a}_1 + \frac{1}{2} \vec{a}_3$$

$$\vec{d}_4 = \frac{1}{2} \vec{a}_2 + \frac{1}{2} \vec{a}_3$$

$$\vec{d}_5 = \frac{1}{4} \vec{a}_1 + \frac{1}{4} \vec{a}_2 + \frac{1}{4} \vec{a}_3$$

$$\vec{d}_6 = \frac{3}{4} \vec{a}_1 + \frac{3}{4} \vec{a}_2 + \frac{1}{4} \vec{a}_3$$

$$\vec{d}_7 = \frac{3}{4} \vec{a}_1 + \frac{1}{4} \vec{a}_2 + \frac{3}{4} \vec{a}_3$$

$$\vec{d}_8 = \frac{1}{4} \vec{a}_1 + \frac{3}{4} \vec{a}_2 + \frac{3}{4} \vec{a}_3.$$

D'altra parte tutti e 8 gli atomi sono uguali (carbonio) e dunque possiamo mettere in evidenza il fattore di struttura atomico :

Dunque :

$$I \propto f^2 \left| 1 + e^{i(m_1+m_2)} + e^{i(m_1+m_3)} + e^{i(m_2+m_3)} + e^{i\frac{1}{2}(m_1+m_2+m_3)} + e^{i\frac{1}{2}(3m_1+3m_2+m_3)} + e^{i\frac{1}{2}(3m_1+m_2+3m_3)} + e^{i\frac{1}{2}(m_1+3m_2+3m_3)} \right|^2.$$

Il fatto 'geometrico' che gli ultimi 4 siti sono la traslazione dei primi 4 si riflette nel fatto matematico che gli ultimi 4 esponenziali sono proporzionali ai primi 4.

Infatti ad esempio :

$$e^{i\frac{1}{2}(3m_1+3m_2+m_3)} = e^{i(m_1+m_2)} e^{i\frac{1}{2}(m_1+m_2+m_3)}$$

e dunque

$$I \propto f^2 \left| \left[1 + e^{i(m_1+m_2)} + e^{i(m_1+m_3)} + e^{i(m_2+m_3)} \right] \left[1 + e^{i \frac{m_1+m_2+m_3}{2}} \right] \right|^2$$

Abbiamo già studiato il primo modulo quadro nell'esempio precedente, dunque dobbiamo studiare solo il secondo.

Dapprima usiamo la formula di Eulero

$$e^i = \cos + i \sin .$$

Dunque il secondo modulo quadro può assumere i seguenti valori :

$$|1 + 1|^2 = 4 \quad \text{se la somma } (m_1+m_2+m_3) \text{ è multiplo di 4}$$

$$\left. \begin{array}{l} |1 + i|^2 \\ |1 - i|^2 \end{array} \right\} = 2 \quad \text{se la somma } (m_1+m_2+m_3) \text{ è dispari}$$

$$|1 - 1|^2 = 0 \quad \text{se è multiplo di 2 ma non di 4}$$

• Fattore di struttura atomico

Alla fine del primo esempio abbiamo accennato al fatto che il fattore di struttura atomico dipende dal 'punto del reticolo reciproco' \vec{G} .

Dunque in teoria le intensità della radiazione diffusa che si osservano nelle 'posizioni associate al reticolo reciproco' dovrebbero essere 'modulate' da questo fattore, ossia dovrebbero dipendere dal punto del reticolo reciproco.

Tuttavia, poiché il valore del fattore di struttura atomico è legato per lo più ai soli elettroni di valenza, che sono una piccola parte del totale, questa dipendenza si può trascurare nella maggioranza dei cristalli.

• equivalenza legge di von Laue - legge di Bragg

Consideriamo la legge di diffrazione che abbiamo trovato per l'intensità della radiazione (primo modulo quadro), ovvero il fatto che l'intensità della radiazione diffusa è apprezzabilmente non nulla solo nei punti dello spazio per cui $\vec{k} = \vec{G}$ (vettori del reticolo reciproco).

Ricordiamo che questo risultato si chiama **legge di von Laue** (vedi).

Vogliamo dimostrare che questa legge è equivalente alla legge di Bragg.

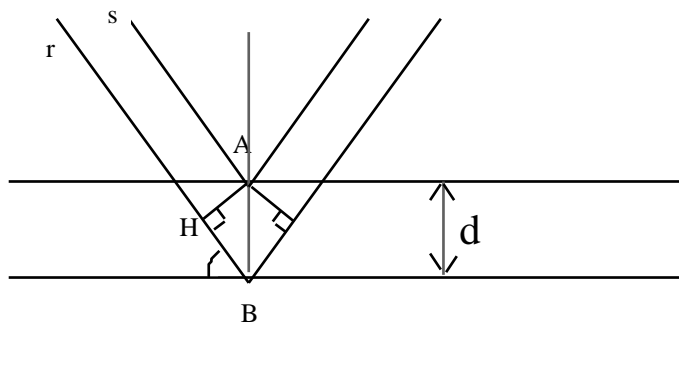
* legge di Bragg

I due fratelli Bragg proposero un modello molto semplice che desse conto dei fenomeni di diffrazione che si osservano quando si irraggia un solido cristallino.

L'idea è che la struttura del cristallo sia tale da presentare dei piani, parzialmente riflettenti, paralleli e equispaziati.

La figura mostra due raggi, che si riflettono su due piani adiacenti, perchè il primo non riesce a

passare attraverso il primo piano, mentre il secondo si. In questo modo i due raggi riflessi hanno un cammino ottico diverso, e dunque sono sfasati, e allora c'è un fenomeno di interferenza. I massimi dell'intensità, a causa dell'interferenza, si hanno quando la differenza di cammino ottico è un multiplo della lunghezza d'onda :



A scanso di equivoci facciamo osservare che il segmento AH è perpendicolare ai raggi r e s , in modo che $2HB$ è il cammino ottico che il raggio r fa in più rispetto a s .

Vediamo di ricavare la lunghezza di questa differenza di cammino ottico con la geometria.

Il triangolo AHB è retto. Inoltre osserviamo che l'angolo HAB è uguale a θ , infatti l'angolo HBA più l'angolo θ devono fare 90° per costruzione, mentre pure $HBA + HAB$ devono fare 90° , perché la somma degli angoli interni di un triangolo è 180° , e AHB è retto.

Allora dalla trigonometria si ha che $HB = d \sin \theta$, e dunque la differenza di cammino ottico è $2HB = 2d \sin \theta$.

Poiché i massimi di intensità della radiazione diffratta si hanno quando la differenza di cammino ottico è un multiplo della lunghezza d'onda, uguagliando la differenza di cammino ottico ad un multiplo della lunghezza d'onda abbiamo la legge di Bragg per la diffrazione dei cristalli :

$$\boxed{2d \sin \theta = n} \quad (\text{legge di Bragg}).$$

Dunque la legge di Bragg dice che si ha un massimo di intensità della radiazione diffratta quando l'angolo di incidenza della radiazione soddisfa a questa relazione.

Adesso il nostro scopo è dimostrare che la legge di von Laue è equivalente a questa legge di Bragg, pur di considerare come piani parzialmente riflettenti i piani reticolari.

*** corrispondenza**

Partiamo dunque dalla legge di von Laue, che dice che la differenza tra i due vettori d'onda dell'onda incidente e dell'onda rifratta è pari ad un vettore del reticolo reciproco :

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

Ricordiamo che la radiazione non scambia energia col reticolo (urto elastico), e dunque il modulo dei due vettori d'onda è lo stesso!

Abbiamo visto in precedenza che esiste una corrispondenza biunivoca tra i piani reticolari (individuati dagli indici di Miller) e i vettori del reticolo diretto, almeno quelli con il più piccolo modulo, in una certa direzione. Ciò è dimostrato dal teorema dei piani reticolari (vedi).

In particolare ricordiamo che, dato il vettore del reticolo reciproco \vec{G} , e individuato il vettore del reticolo reciproco più piccolo con la stessa direzione, \vec{G}_0 , tale che

$$\vec{G} = n \vec{G}_0$$

con n intero, il teorema dei piani reticolari dimostra che esiste una famiglia di piani reticolari con giacitura perpendicolare a \vec{G} e con spaziatura

$$d = \frac{2}{|\vec{G}_0|}$$

da cui

$$|\vec{G}_0| = \frac{2}{d}.$$

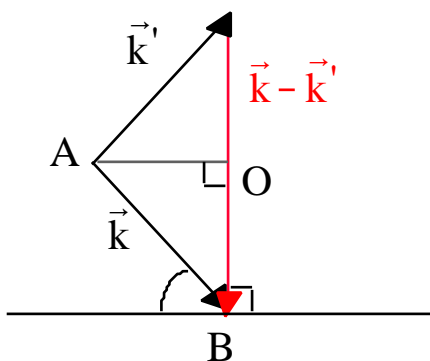
Dunque se consideriamo la legge di von Laue, scritta 'in modulo', e ci sostituiamo quest'espressione di G_0 , si ha :

$$|\vec{k} - \vec{k}'| = n \frac{2}{d}.$$

Manipoliamo adesso il membro di sinistra.

Il vettore d'onda \vec{k} incide sul piano reticolare con un angolo θ .

Tracciamo una figura di $\vec{k} - \vec{k}'$:



Poiché i moduli dei due vettori d'onda sono uguali, la figura è un triangolo isoscele, e l'altezza è anche mediana.

Inoltre, dalla legge di von Laue sappiamo che il vettore $\vec{k} - \vec{k}'$ è il vettore \vec{G} , che sappiamo essere perpendicolare al piano reticolare, grazie al teorema dei piani reticolari.

Considerando ora il triangolo rettangolo **AOB**, osserviamo che l'angolo **OAB** è = (perché **AO** è parallelo al piano reticolare), e dunque dalla trigonometria si ha

$$|\vec{k} - \vec{k}'| = 2 k \sin \theta$$

Andando a sostituire al membro di sinistra della legge di von Laue si ha

$$2 k \sin \theta = n \frac{2\pi}{d}$$

usando la relazione tra numero d'onda e lunghezza d'onda

$$2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta = n \frac{2\pi}{d}$$

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

che è proprio la legge di Bragg.

Facendo tutti i passaggi all'indietro si dimostra anche che dalla legge di Bragg si ottiene quella di von Laue, e dunque la piena equivalenza!

CVD

INDICE

• Premessa	1
• Introduzione	1
urti anelastici	2
(campo al rivelatore dovuto alla singola carica)	3
* geometria dell'apparato sperimentale	3
* approssimazioni	4
* interpretazione di	6
* specificità del cristallo	7
* termine "tipo risonanza"	9
(termine "tipo risonanza")	10
* studio del "termine 'tipo risonanza' "	10
(massimi del 'termine di risonanza')	13
• Studio del fattore di struttura geometrico	13
- esempio 1 -	15
- esempio 2 -	16
- esempio 3 -	17
- esempio 4 -	17
- esempio 5 -	18
• Fattore di struttura atomico	20
• Legge di Bragg	20