

Diffrazione

Come studiare sperimentalmente
la **struttura dei cristalli**?

Con la **diffrazione di onde** che interagiscono con gli
atomi.

Fasci incidenti e lunghezze d'onda

- Necessaria una **lunghezza d'onda confrontabile con la separazione interatomica** (\AA).
- Nel caso di onde corrispondenti a particelle con massa (es. **elettroni**, **neutroni**) la lunghezza d'onda è quella di De Broglie:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \left(\lambda = \frac{h}{p} \right) \Rightarrow \lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2mE}}$$

e quindi in particolare:

Neutroni $\lambda(\text{\AA}) = \frac{0.28}{\sqrt{E(\text{eV})}}$

(forte interazione con gli atomi magnetici)

Elettroni $\lambda(\text{\AA}) = \frac{12}{\sqrt{E(\text{eV})}}$ (carichi \Rightarrow forte interazione con la materia, scarsa penetrazione; utili per superfici, film sottili, gas. . .)

- Nel caso di onde corrispondenti a fotoni (onde e.m.), invece:

$$E = h\nu = \left(\lambda = \frac{c}{\nu} \right) \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{E} \Rightarrow \lambda(\text{\AA}) = \frac{12.4}{E(\text{keV})}$$

Tipicamente usati: **Raggi X**, energia 10÷50 keV; generati dal frenamento di e^- in bersagli metallici (spettro continuo) o da diseccitazione di elettroni interni agli atomi (spettro discreto) (fig. 7 cap. 2 Kittel).

Legge di Bragg

Considerare onde piane di lunghezza d'onda λ incidenti sul cristallo. In generale: **riflessione parziale** da ogni piano.

Diffrazione: dovuta a **interferenza costruttiva** di riflessioni da piani paralleli.

In caso di **scattering elastico** (l'energia, cioè la lunghezza d'onda del fascio diffratto è la stessa di quello incidente) la condizione (Legge di Bragg) è:

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

con d distanza tra i piani considerati, θ angolo di incidenza rispetto a quei piani, n "ordine" di diffrazione. (fig. 2 cap. 2 Kittel)

- Legge di Bragg: è una conseguenza della periodicità del **reticolo**, **NON** tiene conto di una eventuale **base**;
- esprime solo la condizione di esistenza dei picchi, non la relativa intensità dei vari ordini;
- quest'ultima è determinata anche dalla **base**.
- No diffrazione per $\lambda \leq 2d$ (quindi ad es. per luce visibile)

Diffrazione e diffusione (von Laue)

- I

Considerare la possibilità che ogni punto del cristallo, investito dall'onda piana di vettore d'onda \mathbf{k} , diventi centro diffusore di un'onda sferica di vettore d'onda \mathbf{k}' (ipotesi: scattering elastico, quindi $k = k'$).

Ampiezza (in un punto \mathbf{x}) dell'onda piana incidente su un cristallo:

$$F(\mathbf{x}) = F_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)]$$

Poniamo: $t = 0$, e $\mathbf{x} = \boldsymbol{\rho}$ (posizione di un atomo diffusore). Ampiezza dell'onda incidente in $\boldsymbol{\rho}$:

$$F(\boldsymbol{\rho}) = F_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho})$$

Ampiezza dell'onda (incidente modulata dalla diffusione da $\boldsymbol{\rho}$) in un punto $\mathbf{R} = \boldsymbol{\rho} + \mathbf{r}$:

$$\mathcal{A} = (F_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho}}) \left(\frac{e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}}{r} \right)$$

Diffrazione e diffusione (von Laue)

- II

Per $R \gg \rho$: $r \cong R - \rho \cos(\rho, \mathbf{R}) = (\dots) \Rightarrow$:

$$A \propto \exp[i\mathbf{k} \cdot \rho - ik\rho \cos(\rho, \mathbf{R})]$$

Estensione a un certo elemento di volume del cristallo con distribuzione di carica $n(\rho)$ (considerando $1/r \cong 1/R$):

$$A \propto \int dV n(\rho) \exp[i\mathbf{k} \cdot \rho - ik\rho \cos(\rho, \mathbf{R})]$$

Definendo \mathbf{k}' il vettore d'onda diffuso nella direzione \mathbf{R} con $k = k'$:

$$\Delta\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}' - \mathbf{k}$$

l'argomento nell'exp. dell'ampiezza diffusa è:

$$i\mathbf{k} \cdot \rho - ik\rho \cos(\rho, \mathbf{R}) \equiv i\rho \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \equiv -i\rho \cdot \Delta\mathbf{k}$$

da cui dedurre le condizioni per la diffrazione (max. per $\rho \cdot \Delta\mathbf{k}$ multiplo di 2π).

(fig. 15–18 cap. 2 Kittel)

Condizioni di von Laue

Dall'eq. prec.: in particolare nel caso di un reticolo periodico di centri diffusori, cioè

$$\rho = ma + nb + pc$$

con m, n, p interi, si ha $\int dV \Rightarrow \sum_{\rho}$ e si ottiene:

$$\mathcal{A} \propto \sum_{\rho} \exp(-i\rho \cdot \Delta\mathbf{k}) = \sum_{mnp} \exp[-i(ma + nb + pc) \cdot \Delta\mathbf{k}]$$

Per l'**intensità diffusa** nella direzione di scattering $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \Delta\mathbf{k}$, nel caso di un cristallo di dimensioni Ma lungo l'asse cristallografico \mathbf{a} , la \sum_m è $\sum_{m=0}^M (\dots)$ e da':

$$|\mathcal{A}|^2 \propto \frac{\sin^2 \frac{1}{2}M(\mathbf{a} \cdot \Delta\mathbf{k})}{\sin^2 \frac{1}{2}(\mathbf{a} \cdot \Delta\mathbf{k})} \cdot (\text{idem con } \mathbf{b}) \cdot (\text{idem con } \mathbf{c})$$

da cui la condizione di **massimi di diffrazione**:

$\mathbf{a} \cdot \Delta\mathbf{k} = 2\pi q, \quad \mathbf{b} \cdot \Delta\mathbf{k} = 2\pi r, \quad \mathbf{c} \cdot \Delta\mathbf{k} = 2\pi s$
--

con q, r, s interi.

Si può dimostrare l'equivalenza di qs. condizione con quella di Bragg.

Reticolo reciproco

Un $\Delta\mathbf{k}$ che verifichi la condizione di **massimi di diffrazione** è esprimibile come combinazione lineare dei **vettori fondamentali di reticolo reciproco A, B, C**:

$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}; \quad \mathbf{B} = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}; \quad \mathbf{C} = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}.$$

Un vettore di reticolo reciproco è in generale:

$$\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$$

e quindi la condizione di **massimi di diffrazione di von Laue** si esprime anche come

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

da cui segue anche (tenendo conto della condizione di scattering elastico $k = k'$):

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

Reticoli diretti/reciproci: alcuni esempi

reticolo reticolo
diretto \Leftrightarrow reciproco

sc	sc
bcc	fcc
fcc	bcc

Zona di Brillouin

E' la **cella di Wigner-Seitz del reticolo reciproco**.

Utile per la descrizione delle quantità fisiche dipendenti dal vettore d'onda \mathbf{k} e descrivibili come funzioni periodiche nello **spazio reciproco**.

Ad es.: per descrivere la dipendenza delle frequenze di vibrazione reticolare $\omega(\mathbf{k})$ e delle energie degli stati elettronici $E(\mathbf{k})$, utile riportarne il grafico nei punti e lungo le linee di alta simmetria della zona di Brillouin.

Alcuni esempi: vedi figure 25a, 26, 27 cap. 2 Kittel

Fattore di struttura geometrica

La condizione di Bragg, di von Laue, o l'eq. $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}$ determinano le diffrazioni **possibili** in base alla simmetria del reticolo. L'**intensità** (eventualmente nulla!) dei picchi di diffrazione è però determinata dalla **base**, specificata dalle coordinate degli atomi costituenti nella cella unitaria, es.:

$$\mathbf{r}_j = u_j \mathbf{a} + \nu_j \mathbf{b} + w_j \mathbf{c}.$$

(u_j, ν_j, w_j NON sono interi).

Se $f_j(\mathbf{G})$ è il **potere di scattering dell'atomo** j -simo in direzione \mathbf{G} (consideriamo solo i picchi di diffrazione di max. intensità, condizione di Bragg), si definisce **fattore di struttura geometrica**:

$$S(\mathbf{G}) = \sum_j f_j(\mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{G})$$

che determina l'ampiezza diffratta in direzione \mathbf{G} tramite:

$$A = \sum_{\rho} \sum_j f_j(\mathbf{G}) \exp[-i(\rho + \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{G}] = \left(\sum_{\rho} \exp(-i\rho \cdot \mathbf{G}) \right) S(\mathbf{G})$$

e infine l'intensità (=quadrato dell'ampiezza)

Esempio: reticolo bcc (es. Na metallico).

Considerato $\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$, con $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ vettori fondamentali del reticolo reciproco sc corrispondente alla cella cubica convenzionale, si ha:

$S(hkl) = f\{1 + \exp[-i\pi(h+k+l)]\}$, quindi $S(hkl) = 0$ per $h+k+l =$ intero dispari.

Vedere fig. 30 cap. 2 Kittel: reticoli uguali ma con basi diverse possono avere diverse intensità relative dei picchi di diffrazione

Fattore atomico di scattering o fattore di forma

Consideriamo **un atomo isolato**, e la trattazione di von Laue per l'onda diffratta compresi gli effetti di diffusione e interferenza. Il **fattore atomico di scattering** in direzione \mathbf{G} (consideriamo solo i picchi di diffrazione di max. intensità, condizione di Bragg), è

$$f(\mathbf{G}) = \int dV n(\rho) \exp(-i\rho \cdot \mathbf{G})$$

con $n(\rho)$ la concentrazione degli elettroni nell'atomo. Nell'ipotesi di **distribuzione di carica sferica**:

$$f = 4\pi \int d\rho n(\rho) \rho^2 \frac{\sin G\rho}{G\rho}.$$

- Caso particolare: carica concentrata nel punto $\rho=0$
 $\Rightarrow f = f_0 = Z$, allora f è il **rapporto tra la ampiezza dell'onda diffusa dalla distribuzione elettronica e quella di un elettrone localizzato in un punto** (vedi $Z=1$ nella formula precedente)
- Fattore atomico calcolato per atomo isolato \approx adeguato per descrivere l'onda diffusa dal cristallo (anche se gli e^- esterni si riarrangiano nel formare il solido).

Effetto della temperatura sulla diffrazione

- Considerare gli spostamenti termici degli atomi attorno alle posizioni di equilibrio nel cristallo:
 $\rho(t) = \rho_0 + \mathbf{u}(t)$.
- Valutare $\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 \langle \exp(-i\mathbf{u} \cdot \Delta\mathbf{k}) \rangle$ (media termica).
- Sviluppare al II ordine in $\mathbf{u} \cdot \Delta\mathbf{k}$: $\langle \exp(-i\mathbf{u} \cdot \Delta\mathbf{k}) \rangle = 1 - i\langle (\mathbf{u} \cdot \Delta\mathbf{k}) \rangle - \frac{1}{2}\langle (\mathbf{u} \cdot \Delta\mathbf{k})^2 \rangle + \dots = 1 - \frac{1}{6}\langle u^2 \rangle (\Delta k)^2$
(il I ordine è nullo per la casualità del moto di vibrazione termica di ogni atomo; 1/6 risulta dalla media geom. in 3D; il termine del II ordine è il **fattore di Debye-Waller**)
- Stimare $\langle u^2 \rangle$ in base all'energia potenziale media di un oscillatore armonico classico: $\langle u^2 \rangle = \frac{k_B T}{M\omega^2}$
- L'intensità diffusa è:

$$I(\mathbf{hkl}) = I_0(\mathbf{hkl}) \exp \left[-\frac{k_B T (\Delta k)^2}{3M\omega^2} \right]$$

con $\Delta\mathbf{k} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$.

- Buona approssimazione ad alte temperature (per la validità della stima classica dell'energia dell'oscillatore armonico)
- Intensità persa: dovuta a altri processi di scattering (**anelastico**: il vettore d'onda cambia non solo direzione ma anche intensità) qui non considerati.