

FORMULAZIONE DI BRAGG DELLA DIFFRAZIONE DEI RAGGI X DA PARTE DI UN CRISTALLO.

CRISTALLO COSTITUITO DA PIANI PARALLELI DI IONI, SPAZIATI TRA LORO DA UNA DISTANZA d .

CONDIZIONE PER AVERE UN PICCO DI INTENSITÀ DELLA RADIAZIONE DIFFUSA:

- (1) I RAGGI X DEVONO ESSERE RIFLESSI IN MODO SPECULARE DA CIASCUNO DEI PIANI RETICOLARI
- (2) I RAGGI X RIFLESSI DA PIANI SUCCESSIVI DEVONO INTERFERIRE COSTRUTTIVAMENTE

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

d = SPAZIATURA TRA I PIANI

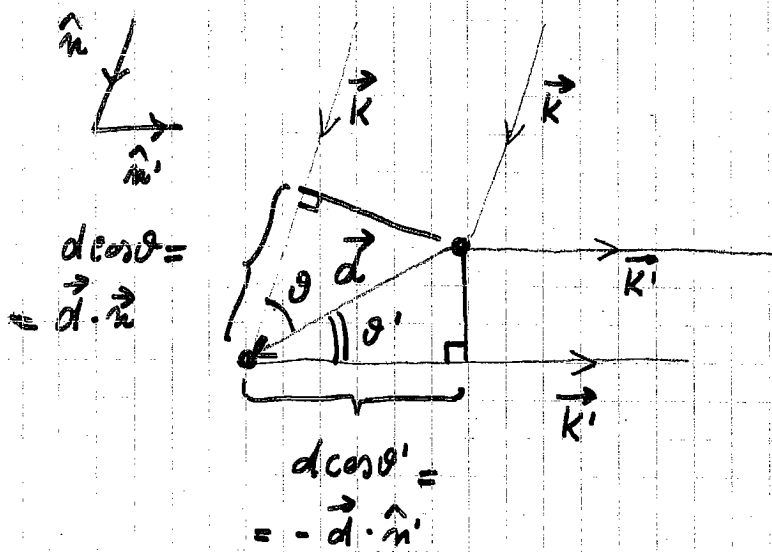
θ = ANGOLO DI INCIDENZA, RISPETTO ALLA SUPERFICIE

n = ORDINE DELLA RIFLESSIONE

- RADIAZIONE "BIANCA": DIVERSE LUNGHEZZE D'ONDA PERMETTONO DI OSSERVARE DIVERSE RIFLESSIONI
- CI SONO DIVERSI MODI DI SEZIONARE UN CRISTALLO IN FAMIGLIE DI PIANI

FORMULAZIONE DI VON LAUE DELLA DIFFRAZIONE DEI RAGGI X DA PARTE DI UN CRISTALLO

NON È RICHIEDO ALCUN SEZIONAMENTO DEL CRISTALLO IN PIANI, NÈ È RICHIESTA ALCUNA IPOTESI AD HOC SULLA RIFLESSIONE SPECULARE



$$d \cos \theta + d \cos \theta' = \vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') \rightarrow \text{DIFFERENZA DI CAMMINO}$$

CONDIZIONE DI INTERFERENZA COSTRUTTIVA:

$$\vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') = m \lambda$$

$$\vec{d} \cdot \left(\frac{2\pi}{\lambda} \hat{n} - \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}' \right) = m \frac{2\pi}{\lambda} \lambda$$

$$\vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m$$

CONSIDERIAMO UN INSIEME DI CENTRI DIFFUSORI LOCALIZZATI NEI PUNTI DEL RETICOLO DI BRAVAIS (\vec{R}).

$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m \quad \text{PER } m \text{ INTERO E } \forall \vec{R} \in \{\text{R.B.}\}$$

$$e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}} = e^{i2\pi m} = 1 \quad \forall \vec{R} \in \{\text{R.B.}\}$$

CIOÈ: LA CONDIZIONE DI INTERFERENZA COSTRUTTIVA SI MANIFESTA OGNI VOLTA CHE $\vec{k} - \vec{k}' \equiv$ UN VETTORE DEL RETICOLO RECIPROCO.

SCATTERING ELASTICO:

$$|\vec{k}| = |\vec{k}'| = k$$

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{K} \Rightarrow \vec{k}' = \vec{k} - \vec{K}$$

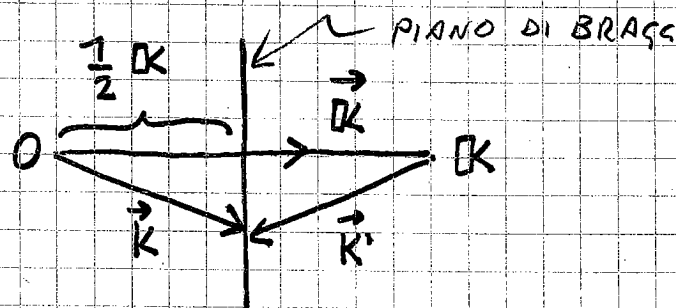
$$k = |\vec{k} - \vec{K}|$$

$$k^2 = k^2 + K^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{K}$$

$$\vec{k} \cdot \vec{K} = \frac{1}{2} K^2$$

$$\vec{k} \cdot \hat{K} = \frac{1}{2} K$$

CIÒÈ: LA COMPONENTE DEL VETTORE D'ONDA INCIDENTE LUNGO \hat{K} È PARI A $\frac{1}{2}$ DELLA LUNGHEZZA DI \vec{K} .



IL VETTORE D'ONDA INCIDENTE SODDISFA LA CONDIZIONE DI LAUE SE E SOLO SE LA PUNTA DEL VETTORE GIACE IN UN PIANO CHE È BISETTRICE DELLA LINEA CHE CONGIUNGE L'ORIGINE DELLO SPAZIO K AL PUNTO K DEL RETICOLO RECIPROCO.

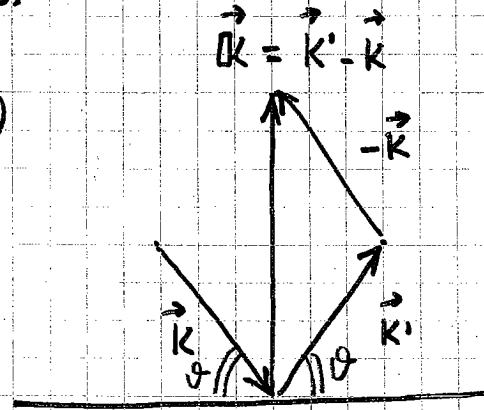
TAZI PUNTI NELLO SPAZIO K SONO OETI PIANI DI BRAGG.

EQUIVALENZA DELLE FORMULAZIONE DI BRAGG E VON LAUE

SUPPONIAMO CHE IL VETTORE D'ONDA INCIDENTE \vec{k} E DIFFUSO \vec{k}' SODDISFANO LA CONDIZIONE DI LAUE PER CUI $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$ SIA UN VETTORE DEL RETICOLO RECIPROCO.

$$|\vec{k}'| = |\vec{k}| \quad (\text{SCATTERING ELASTICO})$$

LA FIGURA A FIANCO ILLUSTR
LA CONDIZIONE DI LAUE PER I
VETTORI \vec{k} , \vec{k}' e \vec{K} .



DIMOSTRIAMO ORA CHE QUESTA RIFLESSIONE DA UN PIANO \perp A \vec{K} SODDISFA LA CONDIZIONE DI BRAGG.

POICHÈ IL RETICOLO RECIPROCO È UN RETICOLO DI BRAVAIS, IL VETTORE \vec{K} È UN MULTIPLO INTERO DEL PIÙ PICCOLO VETTORE \vec{K}_0 DEL RETICOLO RECIPROCO PARALLELO A \vec{K} .

$|\vec{K}_0| = \frac{2\pi}{d}$, DOVE d È LA DISTANZA TRA DUE PIANI ADIACENTI NELLA FAMIGLIA DI PIANI PERPENDICOLARI A \vec{K}_0 O A \vec{K} .

$$\text{QUINDI: } K = \frac{2\pi}{d} n$$

DALLA FIGURA SI DEDUCE CHE:

$$K \sin \theta = \frac{\pi n}{d}$$

$$\text{POICHÈ } K = \frac{2\pi}{\lambda} \Rightarrow \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta = \frac{\pi n}{d} \Rightarrow 2d \sin \theta = n \lambda$$

QUINDI LA DIFFRAZIONE ALLA LAUE^{CHE} CORRISPONDE AD UNA VARIAZIONE DEL VETTORE D'ONDA DEL RETICOLO RECIPROCO \vec{K} , È CORR EQUIVALENTE AD UNA RIFLESSIONE ALLA BRAGG DA UNA FAMIGLIA DI PIANI DEL RETICOLO DIRETTO PERPENDICOLARI A \vec{K} . L'ORDINE n DEL RIFLESSO DI BRAGG È LA LUNGHEZZA DI \vec{K} DIVISA PER LA LUNGHEZZA DEL PIÙ CORTO VETTORE DEL RETICOLO RECIPROCO PARALLELO A \vec{K} .

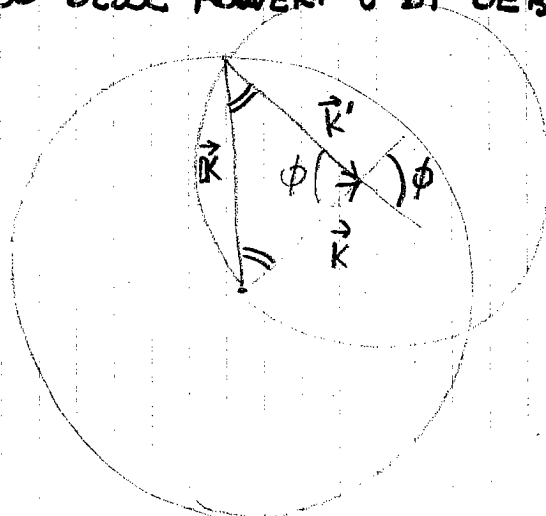
GEOMETRIE SPERIMENTALI SUGGERITE DALLA CONDIZIONE DI LAUE

LA COSTRUZIONE DI EWALD

DISEGNAMO UNA SFERA NELLO SPAZIO K CENTRATA SULLA PUNTA DI UN VETTORE D'ONDA INCIDENTE \vec{k} DI RAGGIO $|\vec{k}|$. L'ORIGINE DI \vec{k} E DELLO SPAZIO RECIPROCO DEVONO COINCIDERE. LA CONDIZIONE DI LAUE SARÀ VERIFICATA SE, OLTRE ALL'ORIGINE, QUALCHE PUNTO DELLO SPAZIO K GIACE SULLA CIRCONFERENZA.

COME FARE IN MODO CHE LA CIRCONFERENZA INTERCETTI I PUNTI DELLO SPAZIO K ?

1. METODO DI LAUE
2. METODO DEL CRISTALLO ROTANTE
3. METODO DELLE POWERS O DI DERBYE - SCHERRER.



$$|\vec{k}| = 2|\vec{k}| \sin \frac{1}{2} \phi$$

DIFFRAZIONE DA UN RETICOLO MONOATOMICO CON BASE.

IL FATTORE DI STRUTTURA GEOMETRICO.

SE IL CRISTALLO HA UNA STRUTTURA DI RETICOLO MONOATOMICO CON UNA BASE DI n ATOMI, ALLORA IL CONTENUTO DI CIASCUNA CELLA PRIMITIVA DEVE ESSERE ANALIZZATO ULTERIORMENTE CONSIDERANDO L'INSIEME DI CENTRI DIFFUSORI NELLE POSIZIONI $\vec{d}_1, \dots, \vec{d}_n$.

CENTRI DIFFUSORI $\vec{d}_i, \vec{d}_j \Rightarrow$ DIFFERENZA DI FASE $e^{i\vec{k} \cdot (\vec{d}_i - \vec{d}_j)}$

LA RADIAZIONE DIFFUSA DALL'INTERA CELLA PRIMITIVA È DATA DA UN'AMPIEZZA CHE CONTIENE IL FATTORE:

$$S_{\vec{k}} = \sum_{j=1}^n e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j}$$

FATTORE DI STRUTTURA GEOMETRICA: È UNA MISURA DI QUANTO L'INTERFERENZA TRA LE ONDE DIFFUSE DA IONI IDENTICI ALL'INTERNO DELLA BASE PUÒ RIDURRE L'INTENSITÀ DEL PICCO DI BRAGG ASSOCIATO AL VETTORE \vec{k} .

1. RETICOLO CUBICO A CORPO CENTRATO CONSIDERATO COME RETICOLO CUBICO SEMPLICE CON BASE.

VETTORI PRIMITIVI: $a\hat{x}, a\hat{y}, a\hat{z}$

BASE: $\vec{d}_1 = 0, \vec{d}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$

$$S_{\vec{k}} = 1 + \exp\left[i\vec{k} \cdot \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})\right]$$

IL GENERICO VETTORE DEL RETICOLO CUBICO SEMPLICE È

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(m_1\hat{x} + m_2\hat{y} + m_3\hat{z})$$

$$S_{\mathbf{K}} = 1 + e^{i\pi(m_1 + m_2 + m_3)} = 1 + (-1)^{m_1 + m_2 + m_3}$$

$$= \begin{cases} 2, & m_1 + m_2 + m_3 \text{ pari} \\ 0, & m_1 + m_2 + m_3 \text{ dispari} \end{cases}$$

2. DIAMANTE MONOATOMICO

IL RETICOLO MONOATOMICO DEL DIAMANTE NON È UN RETICOLO DI BRAVAIS E DEVE ESSERE DESCRITTO COME UN RETICOLO CON BASE.

IL RETICOLO DI BRAVAIS SOTTOSTANTE È UN FCC E LA BASE PUÒ ESSERE DEFINITA DA:

$$\begin{cases} \vec{d}_1 = 0 \\ \vec{d}_2 = \frac{a}{4} (\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \end{cases}$$

FCC → BCC
DIRETTO → RECIPROCO

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{a} (\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{a} (\hat{z} + \hat{x} - \hat{y}) \\ \vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \end{aligned}$$

$$S_{\mathbf{K}} = 1 + \exp\left[i\frac{\pi}{2}(m_1 + m_2 + m_3)\right]$$

$$= \begin{cases} 2 & m_1 + m_2 + m_3 \text{ due volte un numero pari } 4, 8, 12 \\ 1 \pm i & m_1 + m_2 + m_3 \text{ dispari } 1, 3, 5, 7 \\ 0 & m_1 + m_2 + m_3 \text{ due volte un numero dispari } 6, 10 \end{cases}$$

DIFFRAZIONE DA UN CRISTALLO POLIATOMICO: IL FATTORE DI FORMA ATOMICO.

GLI IONI DELLA BASE NON SONO IDENTICI:

$$S_{\vec{k}} = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j}$$

f_j = FATTORE DI FORMA ATOMICO, DEFINITO DALLA STRUTTURA INTERNA DELLO IONE CHE OCCUPA LA POSIZIONE \vec{d}_j NELLA BASE

$$f_j(\vec{k}) = -\frac{1}{e} \int d\vec{r} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \rho_j(\vec{r})$$

CLASSIFICAZIONE DEI RETICOLI DI BRAVAIS

DAL PUNTO DI VISTA DELLA SIMMETRIA, UN RETICOLO DI BRAVAIS È CARATTERIZZATO SPECIFICANDO TUTTE LE OPERAZIONI CHE TRASFORMANO IL RETICOLO IN SÈ, SENZA ALTERARE LA DISTANZA TRA I PUNTI.

QUESTO INSIEME DI OPERAZIONI È NOTO COME "GRUPPO DI SIMMETRIA" O "GRUPPO SPAZIALE" DEL RETICOLO DI BRAVAIS.

IL GRUPPO DI SIMMETRIA DI UN RETICOLO DI BRAVAIS CONTIENE SOLO OPERAZIONI DEL TIPO:

1. TRASLAZIONI SECONDO VETTORI DEL RETICOLO RECIPROCO
2. OPERAZIONI CHE LASCIANO FISSO UN PARTICOLARE PUNTO DEL RETICOLO
3. OPERAZIONI CHE POSSONO ESSERE COSTRUITE APPLICANDO IN SEQUENZA LE OPERAZIONI DEL TIPO 1. E 2.

CONSIDERIAMO SOLO LE OPERAZIONI DEL TIPO 2.

QUESTO SOTTOINSIEME DEL GRUPPO DI SIMMETRIA COMPLETO È DETTO "GRUPPO PUNTUALE" DEL RETICOLO DI BRAVAIS.

RISULTA CHE CI POSSONO ESSERE SOLO 7 DISTINTI GRUPPI PUNTUALI CUI CORRISPONDONO I 7 SISTEMI CRISTALLINI, A SECONDA DELLA APPARTENENZA DEL GRUPPO PUNTUALE DI UN CERTO RETICOLO DI BRAVAIS AD UNO DEI SETTE POSSIBILI GRUPPI.

ESISTONO 14 TIPI DIVERSI DI GRUPPI SPAZIALI CUI UN RETICOLO DI BRAVAIS PUÒ APPARTENERE.

QUESTI 14 GRUPPI SI DISTRIBUISCONO NEI 7 SISTEMI CRISTALLINI.

[BRAVAIS 1845]

CUBICO:	S.C. B.C.C. F.C.C.	SEMPLICE A CORPO CENTRATO A FACCE CENTRATE	(3)
TETRAONALE:	B.C.T	SEMPLICE A CORPO CENTRATO	(2)
ORTOROMBICO:			(4)
MONOCLINO:			(2)
TRICLINO:			(1)
TRIGONALE:	(o rromboedrico)		(1)
ESAGONALE:			(1)

• CUBICO	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
• TETRAONALE	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
• ORTOROMBICO	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
MONOCLINO	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
TRICLINO	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
TRIGONALE	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
ESAGONALE	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$

TEORIA ELEMENTARE DELLA DIFFUSIONE

$|\vec{k}\rangle, |\vec{k}'\rangle$ STATI DI ONDA PIANA DELLA PARTICELLA
INCIDENTE E DIFFUSA

$\hbar\vec{k}, \hbar\vec{k}'$ QUANTITÀ DI MOTO

LA PARTICELLA INTERAGISCE CON IL CENTRO DIFFUSORE

ATTRAVERSO UN POTENZIALE U . L'INTERAZIONE È SUFFICIENTE-
MENTE DEBOLE DA POTER CONSIDERARE SOLO I TERMINI DI ORDINE
BASSO.

DALLA REGOLA D'ORO DI FERMI, LA RATE DI TRANSIZIONE TRA GLI
STATI $|\vec{k}\rangle$ E $|\vec{k}'\rangle$ È PROPORZIONALE AL QUADRATO DELL'ELEMENTO
DI MATRICE:

$$M_{\vec{k}, \vec{k}'} = \langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle = \int d^3x e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} U(\vec{x}) e^{i\vec{k}'\cdot\vec{x}}$$

DOVE ABBIAMO USATO LA FUNZIONE D'ONDA, NON NORMALIZZATA,
 $\langle \vec{x} | \vec{k} \rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}$ PER LA PARTICELLA DIFFUSA.

IN UN SISTEMA A PIÙ CORPI, IL POTENZIALE DI SCATTERING È
DATO DALLA SOMMA DEI POTENZIALI RELATIVI A CIASCUN ATOMO
DEL SISTEMA:

$$U(\vec{x}) = \sum_{\alpha} U_{\alpha}(\vec{x} - \vec{x}_{\alpha})$$

QUINDI:

$$\langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle = \sum_{\alpha} \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} U_{\alpha}(\vec{x} - \vec{x}_{\alpha}) e^{i\vec{k}'\cdot\vec{x}} d^3\vec{x}$$

DEFINIAMO $\vec{R}_{\alpha} \equiv \vec{x} - \vec{x}_{\alpha}$

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle &= \sum_{\alpha} \int e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{x}_{\alpha} + \vec{R}_{\alpha})} U_{\alpha}(\vec{R}_{\alpha}) e^{i\vec{k}'\cdot(\vec{x}_{\alpha} + \vec{R}_{\alpha})} d^3\vec{R}_{\alpha} \\ &= \sum_{\alpha} \left[\int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_{\alpha}} U_{\alpha}(\vec{R}_{\alpha}) d^3\vec{R}_{\alpha} \right] e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}_{\alpha}} \\ &= \sum_{\alpha} U_{\alpha}(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}_{\alpha}} \end{aligned}$$

IN QUESTO CASO $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$ E

$U(\vec{q}) = \int e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_\alpha} U_\alpha(\vec{R}_\alpha) d^3\vec{R}_\alpha$ È IL FATTORE DI

STRUTTURA ATOMICO DEFINITO COME LA TRASFORMATA DI FOURIER DEL POTENZIALE ATOMICO.

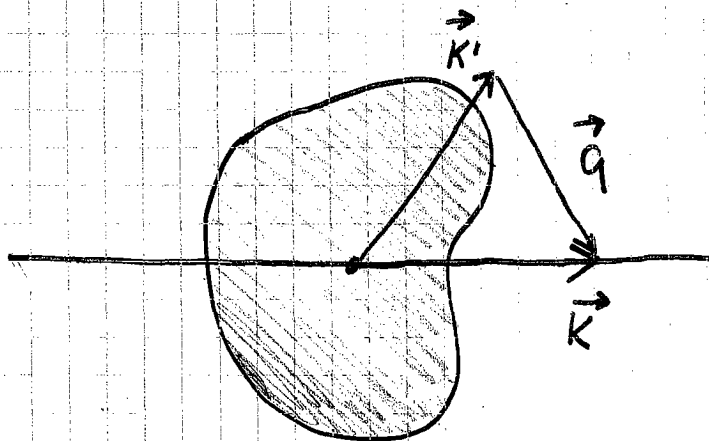
LA SEZIONE D'URTO DIFFERENZIALE $d^2\sigma/d\Omega$ PER UNITÀ DI ANGOLO SOLIDO È

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega} \sim \frac{2\pi}{h} |M_{\vec{k}, \vec{k}'}|^2$$

NEL NOSTRO CASO:

$$|M_{\vec{k}, \vec{k}'}|^2 = |\langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle|^2 = \sum_{\alpha, \alpha'} U_\alpha(\vec{q}) U_{\alpha'}^*(\vec{q}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}_\alpha} e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}_{\alpha'}}$$

$$\begin{aligned} |\langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle|^2 &= \langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | U | \vec{k} \rangle^* = \\ &= \langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | U | \vec{k} \rangle = \\ &= \sum_{\alpha} U_\alpha(\vec{q}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}_\alpha} \sum_{\alpha'} U_{\alpha'}^*(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}_{\alpha'}} \end{aligned}$$



SE GLI ATOMI SONO IDENTICI:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega} \sim |U_\alpha(\vec{q})|^2 I(\vec{q})$$

$$\text{CON } I(\vec{q}) = \sum_{\alpha, \alpha'} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{x}_\alpha - \vec{x}_{\alpha'})}$$

FUNZIONI PERIODICHE

Se $f(\bar{x}) = f(\bar{x} + \bar{T})$ con $\bar{T} \in \{\text{R.B.}\}$, allora

$$f(\bar{x}) = \sum_{\bar{G}} f_{\bar{G}} e^{i\bar{G} \cdot \bar{x}} \quad \text{con } \bar{G} \in \{\text{R.R.}\}$$

$$\begin{aligned} f(\bar{q}) &= \int d^3x e^{-i\bar{q} \cdot \bar{x}} f(\bar{x}) = \sum_{\bar{T}} \int_{\text{cell}} d^3x e^{-i\bar{q} \cdot (\bar{x} + \bar{T})} f(\bar{x} + \bar{T}) \\ &= \left(\sum_{\bar{T}} e^{-i\bar{q} \cdot \bar{T}} \right) \int_{\text{cell}} d^3x f(\bar{x}) e^{-i\bar{q} \cdot \bar{x}} \end{aligned}$$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Se } \bar{q} \in \{\text{R.R.}\} \text{ allora } \sum_{\bar{T}} e^{-i\bar{q} \cdot \bar{T}} = N_c, \text{ numero di celle} \\ \text{se } \bar{q} \notin \{\text{R.R.}\} \text{ allora } \sum_{\bar{T}} (\dots) = 0 \end{array} \right.$

Definiamo $f_{\bar{G}} = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \int_{\text{cell}} d^3x f(\bar{x}) e^{-i\bar{G} \cdot \bar{x}}$

$$f(\bar{q}) = N_c \sqrt{N_c} \sum_{\bar{G}} \delta_{\bar{q}, \bar{G}} f_{\bar{G}} = \sum_{\bar{G}} \sqrt{N_c} \delta_{\bar{q}, \bar{G}} f_{\bar{G}}$$

Se i centri di diffusione sono posti nei punti di un reticolo pensativo:

$$M_{\bar{K}, \bar{K}'} = V \sum_{\bar{G}} U_{\bar{G}} \delta_{\bar{q}, \bar{G}} \quad \bar{q} = \bar{K} - \bar{K}', \quad V = \text{volume campione}$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = V^2 \sum_{\bar{G}} |U_{\bar{G}}|^2 \delta_{\bar{q}, \bar{G}}$$

Scattering elastico $|\bar{K}'| = |\bar{K}|$

$$\delta_{\bar{q}, \bar{G}} \Rightarrow \bar{q} = \bar{G} \quad \text{cioè} \quad \bar{K} - \bar{K}' = \bar{G}$$

$$\Rightarrow \bar{K}' = \bar{K} - \bar{G}$$

$$K'^2 = K^2 + G^2 - 2\bar{K} \cdot \bar{G}$$

$$\bar{K} \cdot \bar{G} = \frac{G^2}{2}, \quad \text{ma } \bar{G} = \frac{2\pi}{d} \quad \text{e} \quad K = \frac{2\pi}{\lambda}$$