

4. Rede recíproca

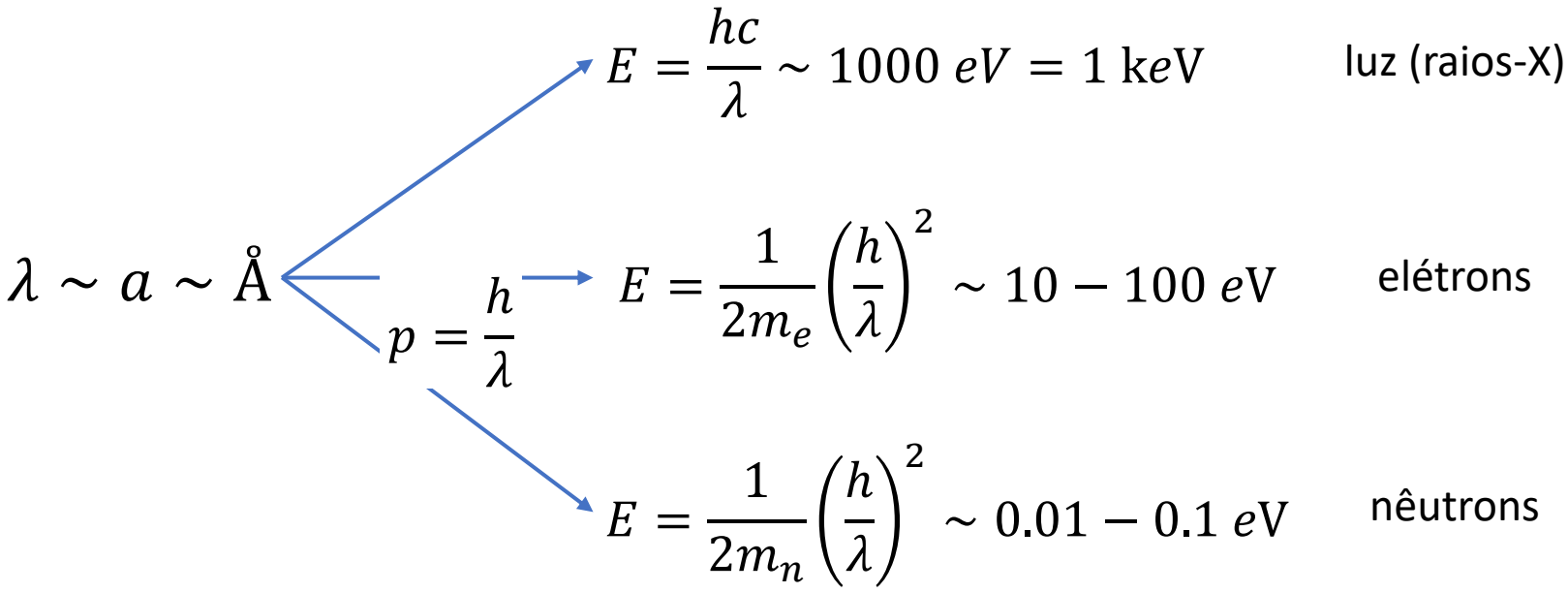
Difração de raios-X, elétrons e nêutrons

Física da Matéria Condensada

Prof. Marcos Menezes

Difração de raios-X, nêutrons e elétrons

Para “enxergar” a estrutura cristalina de um material por meio de padrões de difração, devemos utilizar radiação ou partículas com:

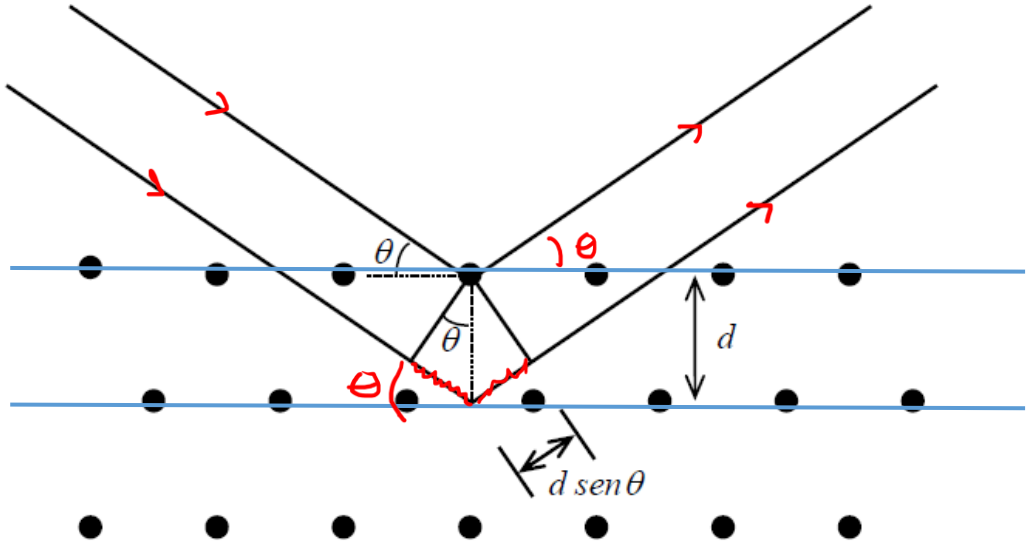


A difração de elétrons e nêutrons é uma manifestação de suas propriedades ondulatórias! Vamos ver em mais detalhes a difração de raios-X.

4.4 – Condição de Bragg

Hipótese: radiação eletromagnética é refletida de forma especular (com o ângulo de incidência igual ao de reflexão) por planos cristalinos adjacentes.

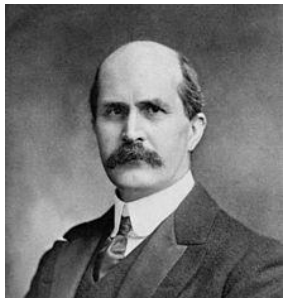
Condição para interferência construtiva: diferença de caminho ótico entre dois raios deve ser igual a um múltiplo inteiro n do comprimento de onda λ.



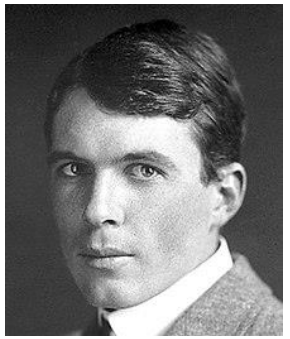
Lei de Bragg:

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

d: distância interplanar

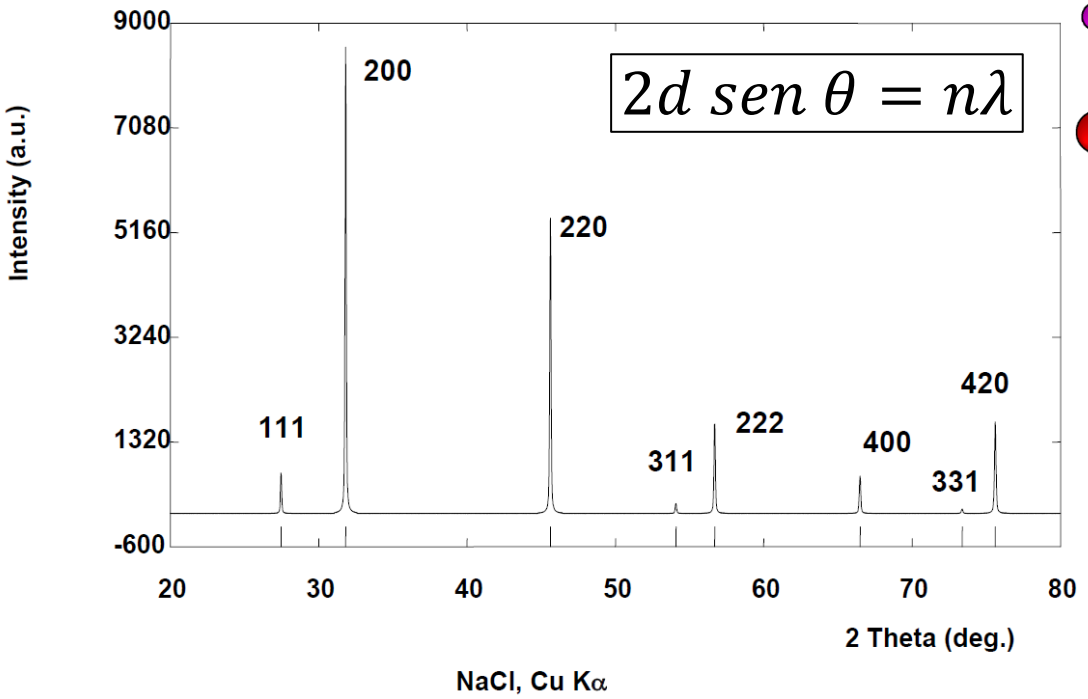


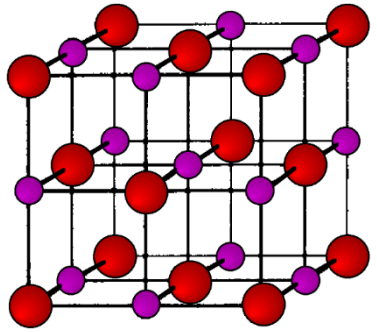
W. Bragg

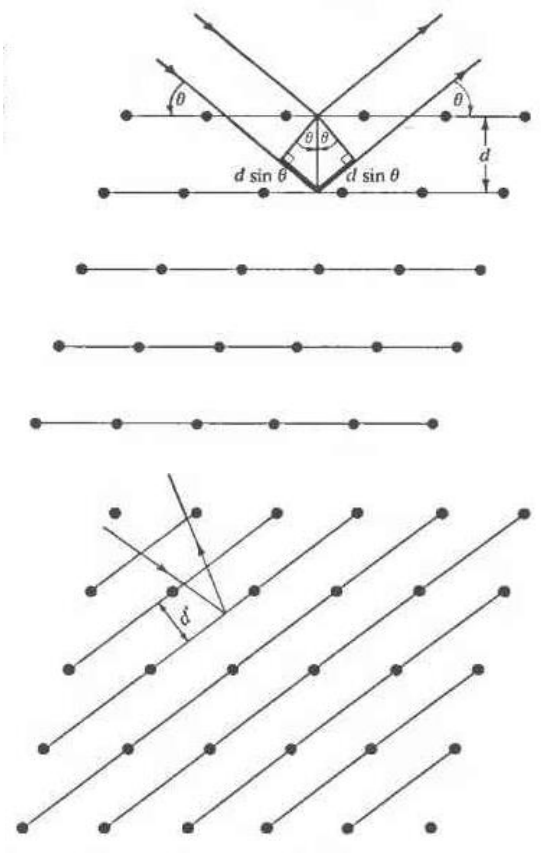


L. Bragg

Exemplo: NaCl







- Para um comprimento de onda λ fixo, diferentes picos são observados como função de θ.
- Cada pico corresponde a uma família de planos cristalinos (hkl) e uma ordem n de difração.
- Espectro permite a determinação da estrutura cristalina!
- Presença de defeitos e aumento da temperatura levam a um alargamento dos picos.

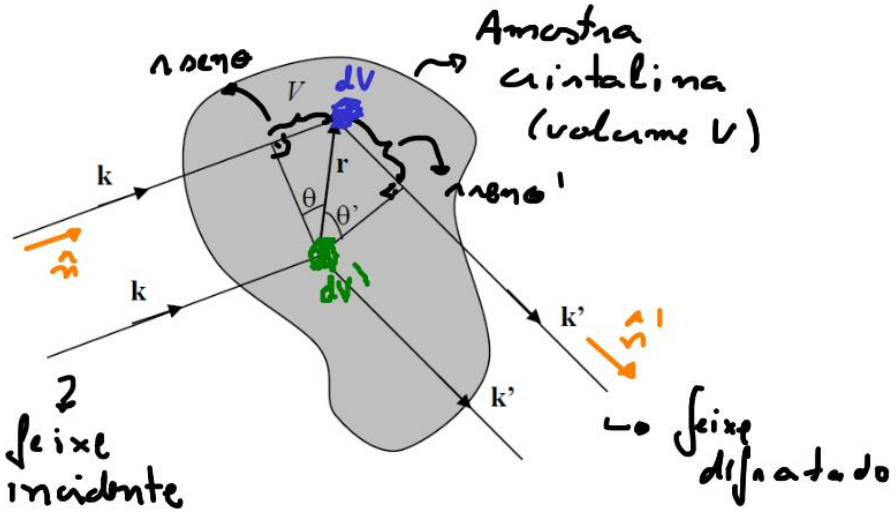
4.5 – Condição de von Laue

- A hipótese dos Bragg reproduz o resultado correto, mas não fornece uma justificativa para este resultado.
- De fato, a radiação eletromagnética é espalhada pelos elétrons e estes não se acumulam necessariamente sobre determinados planos cristalinos (vide ligações covalentes).
- Vamos ver então uma derivação mais rigorosa deste resultado.



von Laue

Vamos considerar o espalhamento da luz por uma amostra cristalina de volume V.



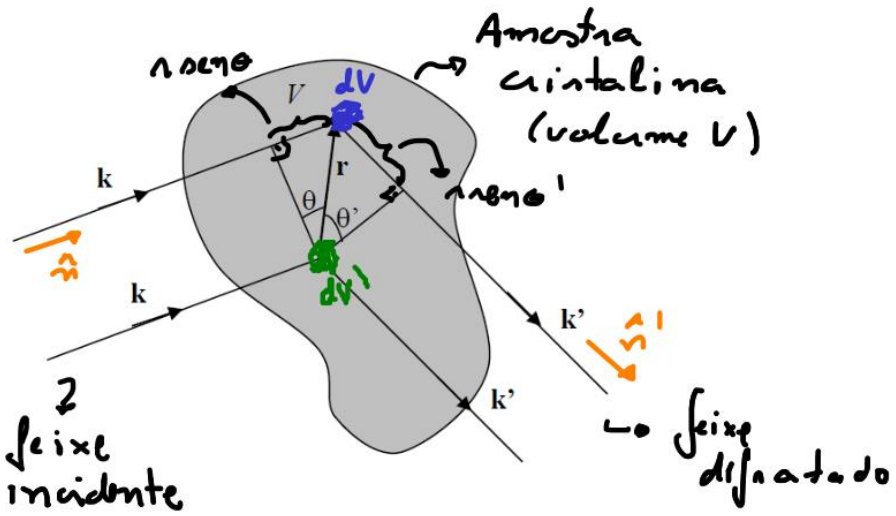
Vamos dividir a amostra em elementos infinitesimais de volume dV localizados pelos vetores posição $\mathbf{r}$.

A amplitude da luz espalhada por dV deve ser proporcional à quantidade de elétrons dN neste volume:

$$dN = n(\mathbf{r})dV$$

onde $n(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica.

Considere agora dois elementos de volume, dV e dV', separados por $\mathbf{r}$.



Os raios de luz espalhados por eles terão uma diferença de fase dada por:

$$\Delta\phi(\mathbf{r}) = kr\,\mathrm{sen}\,\theta + k'r'\mathrm{sen}\,\theta'$$

Essa diferença de fase deve produzir um padrão de interferência que desejamos analisar.

Observando a figura, podemos escrever:

$$\Delta\phi(\mathbf{r}) = (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r} = -\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$$

onde $\mathbf{k}$ e $\mathbf{k}'$ são os vetores de onda da luz incidente e espalhada e $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$.

Reunindo esses ingredientes e aplicando o princípio da superposição, podemos escrever a amplitude de espalhamento total da amostra como

$$F(\Delta\mathbf{k}) = \int_V dV\, n(\mathbf{r})\, \mathrm{e}^{i\Delta\phi(\mathbf{r})} = \int_V dV\, n(\mathbf{r})\, \mathrm{e}^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

Considerando a cristalinidade da amostra, a densidade $n(\mathbf{r})$ deve ter a periodicidade da rede de Bravais subjacente, ou seja

$$n(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = n(\mathbf{r}) \qquad \text{para qualquer vetor da rede } \mathbf{R}.$$

Consequentemente, podemos expandir $n(\mathbf{r})$ em uma série de Fourier contendo apenas os vetores $\mathbf{G}$ da rede recíproca associada:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}}\, \mathrm{e}^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$

Exercício: Mostre que esse resultado satisfaz a propriedade de periodicidade, lembrando que $\mathrm{e}^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$.

Com isso, reescrevemos a amplitude de espalhamento como

$$F(\Delta\mathbf{k}) = \int_V dV \left(\sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \, \mathrm{e}^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \right) \mathrm{e}^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \int_V dV \, \mathrm{e}^{i(\mathbf{G}-\Delta\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}$$

Observe agora que a integral acima será nula exceto se $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$, ou seja:

$$\int_V dV \, \mathrm{e}^{i(\mathbf{G}-\Delta\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} = V \delta_{\Delta\mathbf{k},\,\mathbf{G}}$$

Portanto:

$$F(\Delta\mathbf{k}) = V \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \, \delta_{\Delta\mathbf{k},\,\mathbf{G}}$$

e só veremos espalhamento em direções onde $\Delta\mathbf{k}$ coincide com algum vetor da rede recíproca $\mathbf{G}$.

Isso nos define as condições de interferência construtiva para o problema!

A equação

$$\boxed{\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}}$$

é conhecida como **condição de Laue**. Vamos mostrar que ela é equivalente à condição de Bragg.

Primeiro, note que:

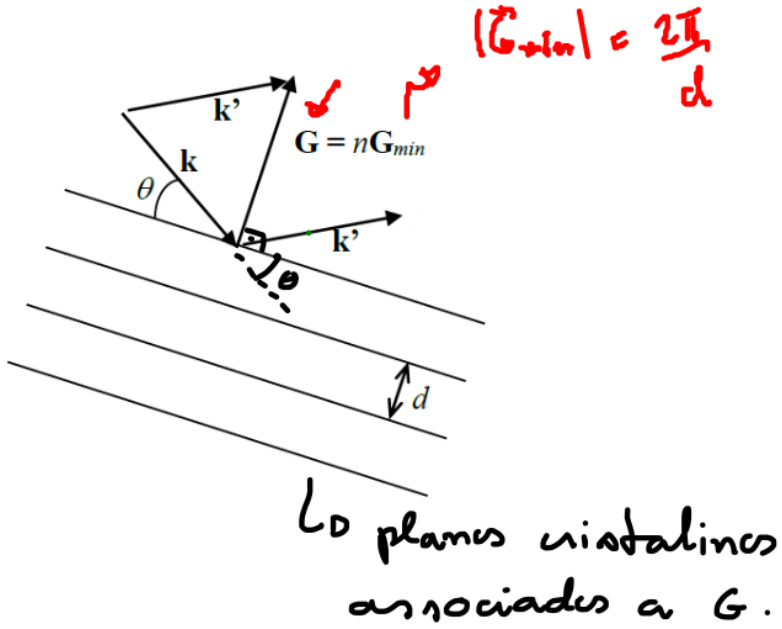
$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$$

$$k'^2 = k^2 + 2\,\mathbf{k}.\mathbf{G} + G^2$$

Supondo que o espalhamento é elástico, de forma que $k = k'$, obtemos:

$$-2\,\mathbf{k}.\mathbf{G} = G^2$$

Vamos relembrar agora a geometria usual para a condição de Bragg, mostrada abaixo.



- Sabemos que $\mathbf{G}$ está relacionado a uma família de planos cristalinos de separação d por meio da relação $G = nG_{min} = n\,2\pi/d$.
- Além disso, $\mathbf{G}$ é perpendicular a esses planos, como mostrado na figura.

Reunindo esses ingredientes, obtemos:

$$-2\,\mathbf{k}.\mathbf{G} = G^2$$

$$-2\,kG\cos(90^o + \theta) = G^2$$

$$2\,k\,\text{sen}\,\theta = G$$

$$\boxed{2d\,sen\,\theta = n\lambda}$$

onde usamos ainda que $k = 2\pi/\lambda$. Recuperamos a condição de Bragg!

4.5 – Influência da base

Para um pico de difração com $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$, podemos escrever a amplitude de espalhamento como

$$F(\mathbf{G}) = V\, n_{\mathbf{G}} = \frac{V}{V_c}\int_{V_c} dV\, n(\mathbf{r})\, \mathrm{e}^{-i\mathbf{G}.\mathbf{r}}$$

onde V_c é o volume de uma célula unitária. Se a amostra tem N células unitárias, obtemos

$$F(\mathbf{G}) = N\, S(\mathbf{G}), \qquad S(\mathbf{G}) = \int_{V_c} dV\, n(\mathbf{r})\, \mathrm{e}^{-i\mathbf{G}.\mathbf{r}}$$

onde $S(\mathbf{G})$ é o **fator de estrutura** do cristal. Note que a integral é feita apenas sobre uma única célula unitária.

Vamos agora escrever $S(\mathbf{G})$ em uma forma que explicite o papel exercido pelos átomos de base no interior da célula unitária.

Vamos supor que $n(\mathbf{r})$ pode ser escrita como uma soma de densidades localizadas em cada átomo do cristal:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\alpha} n_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}_{\alpha})$$

onde $n_{\alpha}(\mathbf{r})$ é uma função localizada em torno da origem e os átomos são definidos por suas posições na estrutura cristalina: rede de Bravais ($\mathbf{R}$) + base (α).

Substituindo essa expressão na definição do fator de estrutura, encontramos:

$$S(\mathbf{G}) = \int_{V_c} dV \left[\sum_{\mathbf{R}} \sum_{\alpha} n_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}_{\alpha}) \right] \mathrm{e}^{-i\mathbf{G}.\mathbf{r}}$$

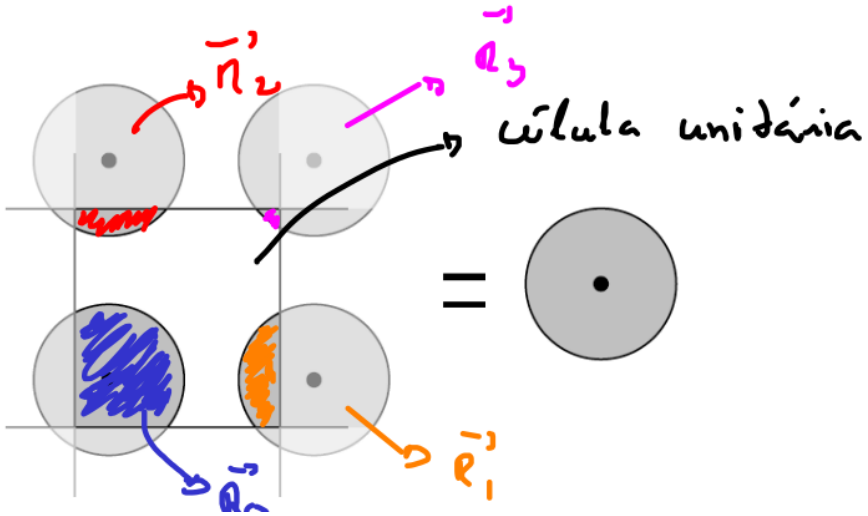
Definindo $\mathbf{u}(\mathbf{R}, \alpha) = \mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}_{\alpha}$ (posição medida com relação a um átomo), podemos escrever:

$$S(\mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\alpha} \mathrm{e}^{-i\mathbf{G}.(\mathbf{R}+\boldsymbol{\tau}_{\alpha})} \int_{V_c} dV \; n_{\alpha}[\mathbf{u}(\mathbf{R}, \alpha)] \, \mathrm{e}^{-i\mathbf{G}.\mathbf{u}(\mathbf{R},\alpha)}$$

Da definição de rede recíproca, sabemos que $\mathrm{e}^{-i\mathbf{G}.\mathbf{R}} = 1$, então

$$S(\mathbf{G}) = \sum_{\alpha} \mathrm{e}^{-i\mathbf{G}.\boldsymbol{\tau}_\alpha} \sum_{\mathbf{R}} \int_{V_c} dV\, n_\alpha[\mathbf{u}(\mathbf{R},\alpha)]\, \mathrm{e}^{-i\mathbf{G}.\mathbf{u}(\mathbf{R},\alpha)}$$

A soma em $\mathbf{R}$ é mostrada esquematicamente na figura abaixo. Note que somar as integrais das densidades atômicas centradas em diferentes células sobre uma única célula é equivalente a integrar a densidade de um único átomo centrado na origem em todo o espaço.



Matematicamente:

$$\sum_{\mathbf{R}} \int_{V_c} dV\, n_\alpha[\mathbf{u}(\mathbf{R},\alpha)]\, \mathrm{e}^{-i\mathbf{G}.\mathbf{u}(\mathbf{R},\alpha)} = \int dV\, n_\alpha(\mathbf{r})\mathrm{e}^{-i\mathbf{G}.\mathbf{r}}$$

A integral sem subíndice indica uma integração sobre todo o espaço!

Com isso, podemos escrever o fator de estrutura como

$$S(\mathbf{G}) = \sum_{\alpha} \mathrm{e}^{-i\mathbf{G}.\boldsymbol{\tau}_\alpha} f_\alpha(\mathbf{G})$$

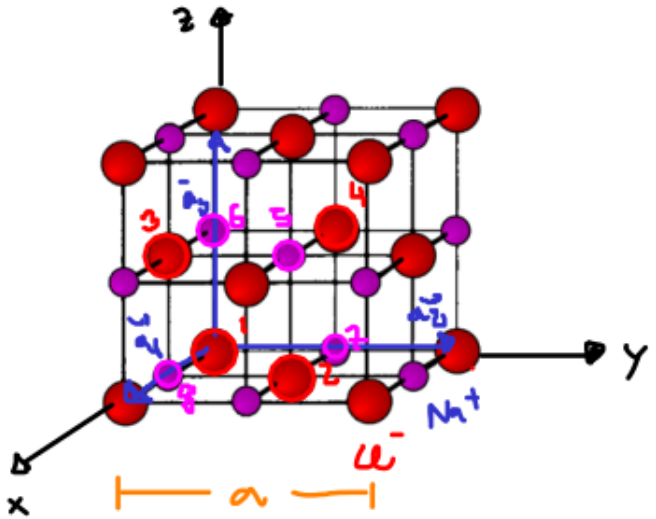
onde

$$f_\alpha(\mathbf{G}) = \int dV \, n_\alpha(\mathbf{r}) \mathrm{e}^{-i\mathbf{G}.\mathbf{r}}$$

é o **fator de forma atômica**.

Essas duas expressões permitem um estudo do espectro de difração produzido por um cristal.

Exemplo: estrutura do NaCl



Vamos utilizar como referência a célula cúbica convencional (SC):

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

Esta célula possui 8 átomos na base:

$$Cl^- \begin{cases} \vec{\tau}_1 = (0,0,0) \\ \vec{\tau}_2 = (1/2, 1/2, 0)\, a \\ \vec{\tau}_3 = (1/2, 0, 1/2)\, a \\ \vec{\tau}_4 = (0, 1/2, 1/2)\, a \end{cases}$$

$$Na^+ : \begin{cases} \vec{\tau}_5 = (1/2, 1/2, 1/2)\, a = \vec{\tau}_5 - \vec{\tau}_1 \\ \vec{\tau}_6 = (0, 0, 1/2)\, a = \vec{\tau}_5 - \vec{\tau}_2 \\ \vec{\tau}_7 = (0, 1/2, 0)\, a = \vec{\tau}_5 - \vec{\tau}_3 \\ \vec{\tau}_8 = (1/2, 0, 0)\, a = \vec{\tau}_5 - \vec{\tau}_4 \end{cases}$$

Rede recíproca: (SC)

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x} \quad ; \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y} \quad ; \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{z} \qquad (\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij})$$

Para um vetor $\vec{G} = v_1\vec{b}_1 + v_2\vec{b}_2 + v_3\vec{b}_3 = (v_1, v_2, v_3)\cdot\frac{2\pi}{a}$;

$$S(\vec{G}) = \sum_{\alpha=1}^{4} f_\alpha \, e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\tau}_\alpha} + \sum_{\alpha=5}^{8} f_{Na} \, e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\tau}_\alpha}$$

$$= f_\alpha \sum_{\alpha=1}^{4} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\tau}_\alpha} + f_{Na} \sum_{\alpha=1}^{4} e^{-i\vec{G}\cdot(\vec{\tau}_5 - \vec{\tau}_\alpha)}$$

$$= f_\alpha \sum_{\alpha=1}^{4} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\tau}_\alpha} + f_{Na} \, e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\tau}_5} \cdot \sum_{\alpha=1}^{4} e^{i\vec{G}\cdot\vec{\tau}_\alpha}$$

Notando que:

$$\vec{b}_1 = -\vec{b}_1 \qquad \vec{b}_3 = -\vec{b}_3 + \vec{a}_1 + \vec{a}_3$$

$$\vec{b}_2 = -\vec{b}_2 + \underbrace{\vec{a}_0 + \vec{a}_2}_{= \vec{R}\ (\text{vetor da rede})} \qquad \vec{b}_4 = -\vec{b}_4 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3$$

e que $e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1$, temos:

$$\sum_{\alpha} e^{i\vec{G}\cdot\vec{b}_\alpha} = \sum_{\alpha} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{b}_\alpha}$$

Portanto:

$$S(\vec{G}) = \underbrace{\left(f_{Cl} + f_{Na}\, e^{-i\vec{G}\cdot\vec{b}_5}\right)}_{S_{base}(\vec{G})} \cdot \underbrace{\sum_{\alpha=1}^{4} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{b}_\alpha}}_{S_{fcc}(\vec{G})}$$

S_{base} → fator de estrutura da base mínima (2 átomos)

S_{fcc} → o fator de estrutura da rede fcc na célula cc.

Calculando cada contribuição:

$$S_{base}(\vec{G}) = f_{Cl} + f_{Na}\, e^{-i\,\overbrace{(\nu_1,\nu_2,\nu_3)\cdot\frac{2\pi}{a}}^{=\vec{G}}\cdot(1/2,1/2,1/2)\,a}$$

$$= f_{Cl} + f_{Na}\, e^{-i\,(\nu_1+\nu_2+\nu_3)\cdot\pi} \quad //$$

$$S_{fcc}(\vec{G}) = 1 + e^{-i\,(\nu_1,\nu_2,\nu_3)\frac{2\pi}{a}\cdot(1/2,1/2,0)\,a} + e^{-i\,(\nu_1,\nu_2,\nu_3)\frac{2\pi}{a}(1/2,0,1/2)\,a}$$

$$+ e^{-i\,(\nu_1,\nu_2,\nu_3)\frac{2\pi}{a}(0,1/2,1/2)\,a}$$

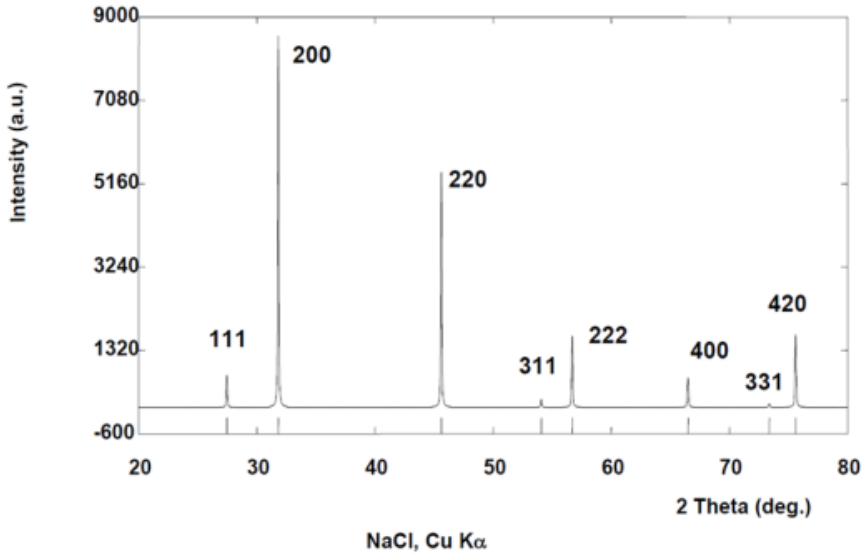
$$= 1 + e^{-i\,(\nu_1+\nu_2)\pi} + e^{-i\,(\nu_1+\nu_3)\pi} + e^{-i\,(\nu_2+\nu_3)\pi} \quad //$$

ν_1, ν_2 e ν_3 → inteiros

Note que:

- ν_1, ν_2 e ν_3 todos pares <u>ou</u> todos ímpares $\Rightarrow S_{fcc}(\vec{G}) = 4$
- ν_1 par, ν_2 e ν_3 ímpares (e casos análogos) $\Rightarrow S_{fcc}(\vec{G}) = 0$
- ν_1 e ν_2 pares, ν_3 ímpar (" " ") $\Rightarrow S_{fcc}(\vec{G}) = 0$

Os Planos (110), (100), etc <u>não</u> são observados no espectro!



Olhando p/ a base:

$$S_{base}(\vec{G}) = \begin{cases} f_{Cl} + f_{Na}, & \nu_1, \nu_2, \nu_3 \text{ todos pares} \\ f_{Cl} - f_{Na}, & \nu_1, \nu_2, \nu_3 \text{ todos ímpares} \end{cases}$$

↳ picos c/ índices ímpares são + fracos!

↳ se f_{Cl} fosse igual a f_{Na}, o sistema se reduziria a uma rede sc c/ parâmetro de rede $a/2$!

(veja o espectro do KCl em Kittel, pág. 37)

Referências principais

- Apostila do prof. Rodrigo Capaz – capítulo 4 (seções 4.4, 4.5 e 4.6)
- Ashcroft & Mermin – capítulo 6
- Kittel – capítulo 2
- Simon – capítulo 14