

Reticoli e diffrazione – Esercizi con soluzioni

Fisica della Materia Condensata

Dipartimento di Matematica e Fisica

Università degli Studi Roma Tre

Reticoli e Diffrazione

| | |
|--|----|
| Esercizio 1 | 2 |
| Esercizio 2 | 3 |
| Esercizio 3 | 4 |
| Esercizio 4 | 6 |
| Esercizio 5 | 10 |
| Esercizio 6 | 12 |
| Esercizio 7 | 13 |
| Esercizio 8 | 14 |
| Esercizio 9 | 16 |
| Esercizio 10 | 17 |
| Esercizio 11 | 18 |
| Esercizio 12 | 19 |
| Esercizio 13 | 21 |
| Esercizio 14 | 23 |
| Esercizio 15 | 24 |
| Esercizio 16 | 25 |
| Esercizio 17 - Es. 1 Esonero I AA 2014/2015 | 27 |
| Esercizio 18 - Es. 1 Appello I AA 2014/2015 | 30 |
| Esercizio 19 - Es. 1 Appello II AA 2014/2015 | 33 |
| Esercizio 20 - Es. 1 Esonero I AA 2015/2016 | 35 |
| Esercizio 21 - Es. 1 Appello I AA 2015/2016 | 37 |
| Esercizio 22 - Es. 1 Appello II AA 2015/2016 | 39 |

Esercizio 1

Calcolare il fattore di struttura cristallino $F(\vec{G})$ del reticolo cubico semplice e studiare le riflessioni permesse.

Soluzione

Il fattore di struttura o di forma del cristallo ad N atomi è:

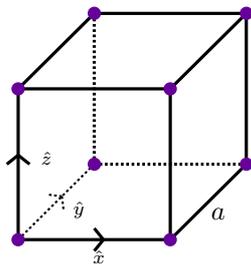
$$F(\vec{G}) = N \sum_i f_i(\vec{G}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_i} \quad (1)$$

dove $f_i(\vec{G})$ è il fattore di forma atomico dell' i -simo atomo, \vec{d}_i indica la posizione dell'atomo i all'interno della cella unitaria nello spazio reale (vanno considerati gli atomi non equivalenti), \vec{G} è il generico vettore del reticolo reciproco che si scrive come:

$$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3 \quad (2)$$

h, k, l sono indici interi e $\{\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3\}$ sono i vettori di base del reticolo reciproco. Poiché l'intensità del picco di diffrazione è proporzionale al modulo quadro del fattore di struttura del cristallo, lo studio di $F(\vec{G})$ permette di studiare quali riflessioni sono e quali non sono permesse dalla simmetria e struttura del cristallo in esame.

Per il cubico semplice (sc) si ha, nella terna $x\hat{y}z$:



Spazio diretto

(sc)

$$\begin{cases} \vec{t}_1 = a\hat{x} \\ \vec{t}_2 = a\hat{y} \\ \vec{t}_3 = a\hat{z} \end{cases} \oplus \left\{ \vec{d}_1 = a(0, 0, 0)_{x\hat{y}z} \right.$$

Spazio reciproco

(sc)

$$\begin{cases} \vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x} \\ \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y} \\ \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{z} \end{cases}$$

Sostituendo la (2) nella (1) e utilizzando i vettori di base appena scritti si ottiene il fattore di struttura del cubico semplice:

$$F(\vec{G}) = N \sum_i f_i(\vec{G}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_i} = N f_1 e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_1} = N f_1 e^{-2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)} = N f_1$$

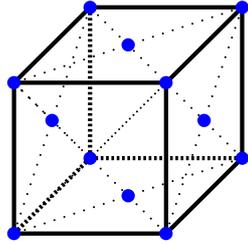
$F(\vec{G})$ è sempre diverso da zero: nel cubico semplice sono permesse riflessioni da tutti i piani (a patto di utilizzare i vettori di base scritti precedentemente).

Esercizio 2

Calcolare il fattore di struttura cristallino $F(\vec{G})$ del reticolo cubico a facce centrate (*fcc*) e studiare le riflessioni permesse.

Soluzione

Il fattore di struttura $F(\vec{G})$ dipende, in generale, dalla terna di vettori di base che scegliamo per descrivere il reticolo. Ora lo calcoliamo nel caso in cui prendiamo la cella primitiva dell'*fcc*:



Spazio diretto
(*fcc* + base atomica)

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{t}_1 = a\left(\frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}\right) \\ \vec{t}_2 = a\left(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}\right) \\ \vec{t}_3 = a\left(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2}\right) \end{array} \right. \oplus \left\{ \vec{d}_1 = (0, 0, 0)_{xyz} \right.$$

Spazio reciproco
(*bcc*)

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{g}_1 = \frac{4\pi}{a}\left(-\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}\right) \\ \vec{g}_2 = \frac{4\pi}{a}\left(\frac{\hat{x}}{2} - \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}\right) \\ \vec{g}_3 = \frac{4\pi}{a}\left(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} - \frac{\hat{z}}{2}\right) \end{array} \right.$$

Inserendo il generico vettore del reticolo reciproco $\vec{G} = h\vec{g}_1 + h\vec{g}_2 + l\vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}[(-h+k+l)\hat{x} + (h-k+l)\hat{y} + (h+k-l)\hat{z}]$ nella (1) e utilizzando i vettori primitivi di base si ottiene il fattore di struttura:

$$F(\vec{G}) = N \sum_i f_i(\vec{G}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_i} = N f_1 e^0 = N f_1$$

$F(\vec{G})$ è sempre diverso da zero, dunque tutte le famiglie di piani fanno diffrazione:

{100} {110} {111} {200} {210} {211} ... etc.

Il calcolo di $F(\vec{G})$ può essere fatto, in generale, rispetto ad una qualsiasi base di vettori che descrive una cella unitaria del reticolo. Ad esempio, il reticolo *fcc* si può descrivere tramite una cella cubica (e dunque come un reticolo *sc*) più una base atomica costituita da 4 atomi tutti uguali individuati da vettori \vec{d}_i (atomi non equivalenti che avranno fattori di forma uguali $f_1 = f_2 = f_3 = f_4$):

Spazio diretto
(*sc* + base atomica)

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{t}_1 = a\hat{x} \\ \vec{t}_2 = a\hat{y} \\ \vec{t}_3 = a\hat{z} \end{array} \right. \oplus \left\{ \begin{array}{l} \vec{d}_1 = a(0, 0, 0)_{xyz} \\ \vec{d}_2 = \frac{a}{2}(0, 1, 1)_{xyz} \\ \vec{d}_3 = \frac{a}{2}(1, 0, 1)_{xyz} \\ \vec{d}_4 = \frac{a}{2}(1, 1, 0)_{xyz} \end{array} \right.$$

Spazio reciproco
(*sc*)

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x} \\ \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y} \\ \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{z} \end{array} \right.$$

In questo caso $\vec{G} = \frac{2\pi}{a}(h\hat{x} + k\hat{y} + l\hat{z})$ e ricalcoliamo $F(\vec{G})$:

$$\begin{aligned} F(\vec{G}) &= N f \left(1 + e^{-i\pi(k+l)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(h+k)} \right) \\ &= N f \left(1 + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l} + (-1)^{h+k} \right) \\ &= \begin{cases} 4f & \text{se } (h, k, l) \text{ tutti pari o tutti dispari} \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \end{aligned} \quad (3)$$

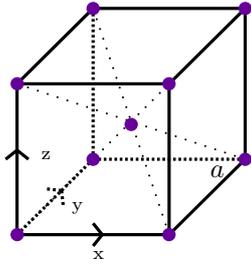
I piani per cui si osservano diffrazioni sono ad esempio quelli delle famiglie {111} {200} {220} {311} ..., mentre ci sono estinzioni sistematiche quando si hanno combinazioni non tutte pari o dispari degli indici.

Esercizio 3

Calcolare il fattore di struttura cristallino $F(\vec{G})$ del reticolo cubico a corpo centrato (bcc) e studiare le riflessioni permesse.

Soluzione

- Utilizzando la base della cella primitiva:



Spazio diretto
(bcc + base atomica)

$$\begin{cases} \vec{t}_1 = a(-\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{t}_2 = a(\frac{\hat{x}}{2} - \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{t}_3 = a(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} - \frac{\hat{z}}{2}) \end{cases} \oplus \left\{ \vec{d}_1 = a(0, 0, 0) \right.$$

Spazio reciproco
(fcc)

$$\begin{cases} \vec{g}_1 = \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{g}_2 = \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{g}_3 = \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2}) \end{cases}$$

Scriviamo il generico vettore reciproco, $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}[(k+l)\hat{x} + (h+l)\hat{y} + (h+k)\hat{z}]$ e utilizzando i vettori di base reciproci si ottiene il seguente fattore di struttura del cristallo:

$$F(\vec{G}) = N \sum_i f_i(\vec{G}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_i} = N f_1 e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_1} = N f_1$$

$F(\vec{G})$ è sempre diverso da zero, tutte le famiglie di piani fanno diffrazione: $\{100\}$ $\{110\}$ $\{111\}$ $\{200\}$ $\{210\}$ $\{211\}$... etc.

- Se si vuole utilizzare la base del reticolo sc (cella cubica), il reticolo bcc si può ottenere come un reticolo sc con base biatomica costituita da due atomi uguali ($f_1 = f_2 = f$), dove il secondo atomo di base è quello al centro della cella:

Spazio diretto
(sc + base atomica)

$$\begin{cases} \vec{t}_1 = a\hat{x} \\ \vec{t}_2 = a\hat{y} \\ \vec{t}_3 = a\hat{z} \end{cases} \oplus \begin{cases} \vec{d}_1 = a(0, 0, 0) \\ \vec{d}_2 = \frac{a}{2}(1, 1, 1) \end{cases}$$

Spazio reciproco
(sc)

$$\begin{cases} \vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x} \\ \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y} \\ \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{z} \end{cases}$$

e calcoliamo $F(\vec{G})$:

$$F(\vec{G}) = N (f_1 e^0 + f_2 e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_2}) = N f (1 + e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_2})$$

In questo caso $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}(h\hat{x} + k\hat{y} + l\hat{z})$ e calcoliamo il prodotto scalare che compare all'esponente:

$$\vec{G} \cdot \vec{d}_2 = \frac{2\pi}{a}(h\hat{x} + k\hat{y} + l\hat{z}) \cdot \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) = \pi(h + k + l)$$

Dunque:

$$\begin{aligned} F(\vec{G}) &= Nf \left(1 + e^{-i\pi(h+k+l)} \right) = Nf \left(1 + (-1)^{h+k+l} \right) \\ &= \begin{cases} 2f & \text{se } (h+k+l) \text{ è pari} \\ 0 & \text{se } (h+k+l) \text{ è dispari} \end{cases} \end{aligned} \quad (4)$$

Quindi le famiglie di piani che danno diffrazione rispetto a questa base di vettori sono quelle che rispettano le (4), come ad esempio le $\{110\}$ $\{200\}$ $\{211\}$ $\{220\}$

Non si vedono, invece, picchi dai piani la cui somma degli indici è dispari, perché in realtà non sono dei *veri* piani cristallini della struttura *bcc*, ma sono frutto della descrizione del cristallo tramite una cella non primitiva.

In generale se si ha un reticolo di Bravais semplice (al quale cioè associate un unico atomo ad ogni nodo del reticolo), se si effettua il calcolo di $F(\vec{G})$ scegliendo i vettori primitivi di base, il fattore di struttura è sempre diverso da zero. Ciò non è vero quando il reticolo è “decorato”, cioè quando associate una base atomica costituita da più di un atomo (es. diamante).

Esercizio 4

Si considerino i reticoli cubico semplice (*sc*), *fcc* e *bcc*.

1. Si determinino i quattro vettori di reticolo reciproco più corti. Esprimere le coordinate dei vettori trovati rispetto alla base costituita dai vettori primitivi del corrispondente reticolo.
2. Si individuino le famiglie di piani del reticolo diretto ad essi associati.

Soluzione

Indichiamo con $\vec{G}_1, \vec{G}_2, \vec{G}_3$ e \vec{G}_4 i quattro vettori del reticolo reciproco da trovare.

Il vettore più corto \vec{G}_1 sarà quello che, posta l'origine degli assi del reticolo reciproco (RR) su un nodo, punta al nodo primo vicino, \vec{G}_2 punta al nodo secondo vicino, \vec{G}_3 punta al nodo terzo vicino, \vec{G}_4 punta al nodo quarto vicino nel RR.

• **Reticolo *sc***

Vettori di base del reticolo diretto (RD):

Vettori di base del reticolo reciproco (RR):

$$\begin{cases} \vec{t}_1 = a\hat{x} \\ \vec{t}_2 = a\hat{y} \\ \vec{t}_3 = a\hat{z} \end{cases} \qquad \begin{cases} \vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x} \\ \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y} \\ \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{z} \end{cases}$$

I vettori che cerchiamo sono:

$$\begin{aligned} \vec{G}_1 = \vec{g}_1 &= (100) && \text{lato del cubo} \\ \vec{G}_2 = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 &= (110) && \text{diagonale della faccia} \\ \vec{G}_3 = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 + \vec{g}_3 &= (111) && \text{diagonale del cubo} \\ \vec{G}_4 = 2\vec{g}_1 &= (200) && 2 \cdot \text{lato del cubo} \end{aligned} \tag{5}$$

Al generico vettore $\vec{G} = \vec{G}_{hkl} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$ del reticolo reciproco corrisponde la famiglia di piani del reticolo diretto con indici $\{hkl\}$. Pertanto, al vettore \vec{G}_1 corrisponde la famiglia $\{100\}$, a \vec{G}_2 la $\{110\}$, a \vec{G}_3 la $\{111\}$ e a \vec{G}_4 la $\{200\}$.

NOTA sulle relazioni tra il modulo del vettore \vec{G}_{hkl} e la distanza d_{hkl} fra i piani della corrispondente famiglia $\{hkl\}$. Per trovare d_{hkl} avete due modi:

1. Calcolate il modulo di \vec{G}_{hkl} mettendovi nella terna $x\hat{y}z$:

$$\vec{G}_1 = \left| \frac{2\pi}{a} \hat{x} \right| = \frac{2\pi}{a}$$

$$\vec{G}_2 = \left| \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y}) \right| = \frac{2\pi}{a} \sqrt{2}$$

$$\vec{G}_3 = \left| \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \right| = \frac{2\pi}{a} \sqrt{3}$$

$$\vec{G}_4 = \left| \frac{4\pi}{a} \hat{x} \right| = \frac{4\pi}{a}$$

e poi calcolate la distanza fra i piani con la relazione: $\left| \vec{G}_{hkl} \right| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$

$$d_{100} = \frac{2\pi}{\left| \vec{G}_{100} \right|} = \frac{2\pi}{\left| \vec{G}_1 \right|} = a$$

$$d_{110} = \frac{2\pi}{\left| \vec{G}_{110} \right|} = \frac{2\pi}{\left| \vec{G}_2 \right|} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

$$d_{111} = \frac{2\pi}{\left| \vec{G}_{111} \right|} = \frac{2\pi}{\left| \vec{G}_3 \right|} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$d_{200} = \frac{2\pi}{\left| \vec{G}_{200} \right|} = \frac{2\pi}{\left| \vec{G}_4 \right|} = \frac{a}{2}$$

2. Usate la relazione $d_{hkl} = d(h, k, l)$ specifica del reticolo in considerazione (ovviamente a patto di conoscerla). Nel caso del cubo semplice è:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \text{SOLO sc} \quad (6)$$

Utilizzando la relazione si ha:

$$d_{100} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 0^2 + 0^2}} = a$$

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$d_{200} = \frac{a}{\sqrt{2^2 + 0^2 + 0^2}} = \frac{a}{2}$$

e ovviamente devono tornare le stesse trovate col metodo 1.

•Reticolo *bcc*

Cella primitiva:
$$\text{RD:} \begin{cases} \vec{t}_1 = a(-\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{t}_2 = a(\frac{\hat{x}}{2} - \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{t}_3 = a(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} - \frac{\hat{z}}{2}) \end{cases} \quad \text{RR:} \begin{cases} \vec{g}_1 = \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{g}_2 = \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{g}_3 = \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2}) \end{cases}$$

I vettori che cerchiamo sono:

$$\begin{aligned} \vec{G}_1 &= \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2}) = \vec{g}_3 = (001) && \text{centro di una delle tre facce adiacenti all'origine} \\ \vec{G}_2 &= \frac{4\pi}{a}\hat{x} = -\vec{g}_1 + \vec{g}_2 + \vec{g}_3 = (-111) && \text{lato del cubo} \\ \vec{G}_3 &= \frac{4\pi}{a}(\hat{x} + \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) = \vec{g}_2 + \vec{g}_3 = (011) && \text{centro di una delle tre facce non adiacenti all'origine} \\ \vec{G}_4 &= \frac{4\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y}) = 2\vec{g}_3 = (002) && \text{diagonale della faccia} \end{aligned} \quad (7)$$

Segue che al vettore \vec{G}_1 corrisponde la famiglia $\{001\}$, a \vec{G}_2 la $\{\bar{1}11\}$, a \vec{G}_3 la $\{011\}$ e a \vec{G}_4 la $\{002\}$.
 NOTA: I cristallografi di solito usano per tutto il sistema cubico (*sc*, *fcc* e *bcc*) direzioni e piani rispetto alla terna ortogonale $\{\vec{g}_1\vec{g}_2\vec{g}_3\}$ del cubo semplice, perché in questa base (che coincide con la terna cartesiana) si visualizzano meglio vettori e direzioni cristallini.

Ad esempio, il vettore \vec{G}_1 in questa base ha coordinate:

$$\vec{G}_1 = \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2}) = \frac{2\pi}{a}\hat{x} + \frac{2\pi}{a}\hat{y} = g_1^{\text{sc}} + g_2^{\text{sc}} = \{110\}_{\text{sc}}$$

e la famiglia di piani che individua è la $\{110\}_{\text{sc}}$. Allo stesso modo:

$$\begin{aligned} \vec{G}_2 &= 2g_1^{\text{sc}} \rightarrow \{200\}_{\text{sc}} \\ \vec{G}_3 &= 2g_1^{\text{sc}} + g_2^{\text{sc}} + g_3^{\text{sc}} \rightarrow \{211\}_{\text{sc}} \\ \vec{G}_4 &= 2g_1^{\text{sc}} + 2g_2^{\text{sc}} \rightarrow \{220\}_{\text{sc}} \end{aligned}$$

Le famiglie di piani espresse in queste coordinate le disegnate facilmente nella cella cubica.

•Reticolo *fcc*

Cella primitiva:
$$\text{RD:} \begin{cases} \vec{t}_1 = a(\frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{t}_2 = a(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{t}_3 = a(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2}) \end{cases} \quad \text{RR:} \begin{cases} \vec{g}_1 = \frac{4\pi}{a}(-\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{g}_2 = \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} - \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} - \frac{\hat{z}}{2}) \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \vec{G}_1 &= \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 + \vec{g}_3 = (111) && \text{centro cubo} \\ \vec{G}_2 &= \frac{4\pi}{a}\hat{x} = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 = (110) && \text{lato del cubo} \\ \vec{G}_3 &= \frac{4\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y}) = \vec{g}_2 + \vec{g}_2 + 2\vec{g}_3 = (112) && \text{diagonale della faccia} \\ \vec{G}_4 &= \frac{4\pi}{a}(3\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) = \vec{g}_1 + 2\vec{g}_2 + 2\vec{g}_3 = (122) && \text{centro di un cubo non adiacente all'origine} \end{aligned} \quad (8)$$

Segue che al vettore \vec{G}_1 corrisponde la famiglia $\{111\}$, a \vec{G}_2 la $\{110\}$, a \vec{G}_3 la $\{112\}$ e a \vec{G}_4 la $\{122\}$.
 Nella base del cubo semplice:

$$\begin{aligned} \vec{G}_1 &= \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) = g_1^{\text{sc}} + g_2^{\text{sc}} + g_3^{\text{sc}} \rightarrow \{111\}_{\text{sc}} \\ \vec{G}_2 &= 2g_3^{\text{sc}} \rightarrow \{002\}_{\text{sc}} \\ \vec{G}_3 &= 2g_1^{\text{sc}} + 2g_2^{\text{sc}} \rightarrow \{220\}_{\text{sc}} \\ \vec{G}_4 &= 3g_1^{\text{sc}} + g_2^{\text{sc}} + g_3^{\text{sc}} \rightarrow \{311\}_{\text{sc}} \end{aligned}$$

Nota: la posizione degli anelli di diffrazione deve essere invariante per scelta di coordinate. Provate a calcolare il modulo dei vettori \vec{G} espressi nella base dell'*sc* con la relazione (6) e a trovare gli angoli a cui si osservano gli anelli. Notate pure che gli indici di Miller di questi vettori rispettano le regole di estinzione trovate studiando il fattore di struttura nella base dell'*sc*.

Esercizio 5

Siano due campioni di cui uno con reticolo cubico a facce centrate (*fcc*) e l'altro con reticolo cubico a corpo centrato (*bcc*). Le posizioni approssimate dei primi quattro anelli di diffrazione per i due campioni A e B sono scritte nella tabella:

| A | B |
|-------|-------|
| 42.2° | 28.8° |
| 49.2° | 41.0° |
| 72.0° | 50.8° |
| 87.3° | 59.6° |

1. Determinare quale campione ha reticolo *fcc* e quale *bcc*.
2. Data una radiazione X con $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$, trovare il lato della cella cubica dei due campioni.

Soluzione

Ad ogni picco di diffrazione, che osserviamo a un determinato θ , corrisponde un vettore di reticolo reciproco del campione in esame. Quindi vanno calcolati i moduli dei vettori G_i^{exp} che corrispondono agli angoli sperimentali dei due campioni e confrontati con quelli teorici del reticolo *bcc* ed *fcc*.

Visto che sia l'*fcc* che il *bcc* sono reticoli di Bravais con base monoatomica, i primi quattro anelli di diffrazione si osserveranno ordinatamente per i quattro vettori più corti del corrispondente reticolo reciproco, perché in questo caso non esistono estinzioni se utilizzo i vettori di base primitivi.

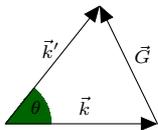
• *fcc*. Ha reticolo reciproco *bcc* i cui quattro vettori più corti sono dati dalla (8). Calcoliamo i moduli di questi vettori:

$$\begin{aligned}
 G_1 &= |\vec{G}_1| = \frac{2\pi}{a} \sqrt{3} \\
 G_2 &= |\vec{G}_2| = \frac{4\pi}{a} = 1.15 G_1 \\
 G_3 &= |\vec{G}_3| = \frac{4\pi}{a} \sqrt{2} = 1.63 G_1 \\
 G_4 &= |\vec{G}_4| = \frac{2\pi}{a} \sqrt{11} = 1.91 G_1
 \end{aligned} \tag{9}$$

• *bcc*. Ha reticolo reciproco *fcc* i cui quattro vettori più corti sono dati dalla (7). Calcoliamo i moduli di questi vettori:

$$\begin{aligned}
 G_1 &= |\vec{G}_1| = \frac{2\pi}{a} \sqrt{2} \\
 G_2 &= |\vec{G}_2| = \frac{4\pi}{a} = 1.42 G_1 \\
 G_3 &= |\vec{G}_3| = \frac{2\pi}{a} \sqrt{6} = 1.73 G_1 \\
 G_4 &= |\vec{G}_4| = \frac{2\pi}{a} \sqrt{8} = 2 G_1
 \end{aligned} \tag{10}$$

• **Valori sperimentali.** Calcoliamo i valori sperimentali dei moduli G_i^{exp} che fanno picchi di diffrazione agli angoli della tabella:



$$\begin{cases} \vec{G} = \vec{k}' - \vec{k} \\ |\vec{k}'| = |\vec{k}| \end{cases} \quad G = |\vec{G}| = 2 k \sin \theta/2$$

Sostituiamo i valori della tabella per i due campioni:

Campione A

$$\begin{aligned}
G_1^A &= 0.72 k \\
G_2^A &= 0.83 k = 1.16 G_1^A \\
G_3^A &= 1.18 k = 1.63 G_1^A \\
G_4^A &= 1.38 k = 1.92 G_1^A
\end{aligned}$$

Campione B

$$\begin{aligned}
G_1^B &= 0.49 k \\
G_2^B &= 0.70 k = 1.41 G_1^B \\
G_3^B &= 0.86 k = 1.72 G_1^B \\
G_4^B &= 0.99 k = 2.00 G_1^B
\end{aligned}$$

Confrontando i rapporti sperimentali tra i moduli dei vettori G_i con quelli aspettati per i reticoli *fcc* e *bcc*, si conclude che il campione A ha reticolo *fcc* mentre il campione B ha reticolo *bcc*.

Troviamo le costanti reticolari a dei due campioni:

Campione A

$$\begin{aligned}
G_1^A &= G_1^{fcc} \\
0.72 k &= \frac{2\pi}{a}\sqrt{3} \\
0.72 \frac{2\pi}{\lambda} &= \frac{2\pi}{a}\sqrt{3} \\
a &= \lambda \frac{\sqrt{3}}{0.72} = \frac{1.5 \sqrt{3}}{0.72} = 3.6 \text{ \AA}
\end{aligned}$$

Campione B

$$\begin{aligned}
G_1^B &= G_1^{bcc} \\
0.49 k &= \frac{2\pi}{a}\sqrt{2} \\
0.49 \frac{2\pi}{\lambda} &= \frac{2\pi}{a}\sqrt{2} \\
a &= \lambda \frac{\sqrt{2}}{0.49} = \frac{1.5 \sqrt{2}}{0.49} = 4.3 \text{ \AA}
\end{aligned}$$

Dove G_1^{fcc} è il vettore \vec{G}_1 previsto per un campione *fcc* (vedi eq. (9)) G_1^{bcc} è il vettore \vec{G}_1 previsto per un campione *bcc* (vedi eq. (10)).

Esercizio 6

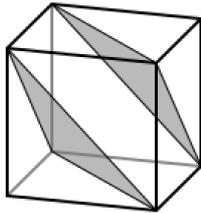
Determinare i possibili angoli di diffrazione per raggi X di 10 KeV dal piano (111) di un reticolo cubico semplice con costante reticolare $a = 5.3 \text{ \AA}$.

Soluzione

Lunghezza d'onda λ dei raggi X:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad \rightarrow \quad \lambda = \frac{hc}{E} = \frac{4.136 \cdot 10^{-15} \text{ eV s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{10^4 \text{ eV}} = 1.2 \text{ \AA}$$

Legge di Bragg: $2d \sin \theta = n\lambda$



I piani della famiglia {111} passano per tre vertici non adiacenti del cubo. La distanza tra due di questi piani è un terzo della diagonale del cubo: $d = \frac{1}{3}\sqrt{3}a$

da cui:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d} n = \frac{1.24 \text{ \AA} \sqrt{3}}{2 \cdot 5.3 \text{ \AA}} n = 0.20262 n$$

per $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ si ottengono i vari angoli:

$$\theta_1 = 0.20 \text{ rad} = 11.61^\circ$$

$$\theta_2 = 0.41 \text{ rad} = 23.22^\circ$$

$$\theta_3 = 0.61 \text{ rad} = 34.83^\circ$$

$$\theta_4 = 0.81 \text{ rad} = 46.44^\circ$$

etc..

Nota: in generale per il sistema cubico semplice (ovvero ogni qualvolta che utilizzate i vettori del reticolo sc) la distanza fra due piani appartenenti alla famiglia (hkl) è data da:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{solo } sc \quad (11)$$

Tramite la (11) si può calcolare la distanza tra i piani {111} che precedentemente avevamo ricavato con criteri geometrici:

$$d = d_{111} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

Esercizio 7

Calcolare il fattore di struttura cristallino $F(\vec{G})$ del reticolo del diamante e studiare le riflessioni permesse.

Soluzione

Il reticolo del diamante è *fcc* con base di due atomi uguali posti in $\vec{d}_1 = (0, 0, 0)$ e $\vec{d}_2 = \frac{a}{4}(1, 1, 1)$. Il generico vettore del reticolo reciproco è $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$ dove \vec{g}_1, \vec{g}_2 e \vec{g}_3 sono i vettori primitivi del reticolo reciproco di un *fcc* (cioè un *bcc*): $\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}(-1, 1, 1)$, $\vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}(1, -1, 1)$, $\vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1)$. Scriviamo il fattore di struttura:

$$F(\vec{G}) = N \sum_{i=1,2} f_i e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_i} = N \left[f_1 e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_1} + f_2 e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_2} \right] \quad (12)$$

Gli atomi 1 e 2 sono uguali, per cui $f_1 = f_2 \stackrel{\bullet}{=} f$:

$$\begin{aligned} F(\vec{G}) &= Nf \left[1 + e^{-ih(\vec{g}_1 \cdot \vec{d}_2) + k(\vec{g}_2 \cdot \vec{d}_2) + l(\vec{g}_3 \cdot \vec{d}_2)} \right] = Nf \left[1 + e^{-\frac{2\pi}{a} \frac{a}{4} [h(-1+1+1) + k(1-1+1) + l(1+1-1)]} \right] = \\ &= Nf \left[1 + e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} \right] \end{aligned} \quad (13)$$

Qui studiamo i casi in cui $e^{-i\theta} = (\pm 1, \pm i)$ e otteniamo:

$$F(\vec{G}) = Nf \begin{cases} 2 & \frac{1}{2}(h+k+l) = 2n & \rightarrow h+k+l = 4n & n \in \mathbb{Z} \\ 0 & \frac{1}{2}(h+k+l) = 2n+1 & \rightarrow h+k+l = 4n+2 \\ 1+i & \frac{1}{2}(h+k+l) = 2n+\frac{3}{2} & \rightarrow h+k+l = 4n+3 \\ 1-i & \frac{1}{2}(h+k+l) = 2n+\frac{1}{2} & \rightarrow h+k+l = 4n+1 \end{cases} \quad (14)$$

dove le riflessioni degli ultimi due casi hanno la stessa intensità perchè $I \sim |F(\vec{G})|^2$.

Esercizio 8

Due cristalli sono studiati col metodo delle polveri. Un campione cristallizza nel diamante e l'altro nella zincoblenda. Il lato della cella cubica di entrambi i reticoli è $a = 4.5 \text{ \AA}$. Calcolare gli angoli ai quali vengono osservati i primi quattro anelli ottenuti sapendo che $\lambda = 2 \text{ \AA}$.

Soluzione

Sia il diamante che la zincoblenda cristallizzano *fcc* [$\vec{t}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})$, $\vec{t}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z})$, $\vec{t}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})$] con base biatomica in $\vec{d}_1 = \vec{0}$ e $\vec{d}_2 = \frac{a}{4}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$, ma nel caso del diamante gli atomi 1 e 2 sono uguali ($f_1 = f_2$) mentre nel caso della zincoblenda sono differenti ($f_1 \neq f_2$).

$$\begin{array}{l} \text{Vett. primitivi} \\ \text{reciproci} \\ \text{(bcc)} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \vec{g}_1 = \frac{4\pi}{a}(-\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{t}_2 = \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} - \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{t}_3 = \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} - \frac{\hat{z}}{2}) \end{array} \right. \quad \underline{\text{uguali per diamante e zincoblenda}}$$

Scriviamo alcuni vettori di reticolo reciproco ordinandoli dal più corto al più lungo perchè saranno quelli a dare le prime diffrazioni:

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{G}_1 = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 + \vec{g}_3 = (111) \\ \vec{G}_2 = \vec{g}_2 + \vec{g}_3 = (011) \\ \vec{G}_3 = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 + 2\vec{g}_3 = (112) \\ \vec{G}_4 = 2\vec{g}_1 + 2\vec{g}_2 + \vec{g}_3 = (221) \\ \vec{G}_5 = 2\vec{G}_1 = (222) \\ \vec{G}_6 = 2\vec{G}_2 = (022) \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} |\vec{G}_1| = \frac{4\pi}{a}\frac{\sqrt{3}}{2} \\ |\vec{G}_2| = \frac{4\pi}{a} \\ |\vec{G}_3| = \frac{4\pi}{a}\sqrt{2} \\ |\vec{G}_4| = \frac{4\pi}{a}\frac{\sqrt{11}}{2} \\ |\vec{G}_5| = \frac{4\pi}{a}\sqrt{3} \\ |\vec{G}_6| = \frac{4\pi}{a}2 \end{array} \right. \quad (15)$$

I primi 4 vettori li abbiamo visti nell'esercizio 4, \vec{G}_5 corrisponde alla diagonale della cella cubica, \vec{G}_6 punta al secondo vicino lungo \hat{x} (o \hat{y} o \hat{z}) e quindi corrisponde al lato lungo del parallelepipedo formato da due celle cubiche adiacenti.

Il generico vettore del reticolo reciproco è:

$$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3 = (hkl) \quad (16)$$

e il fattore di struttura:

$$F(\vec{G}) = N \sum_{i=1,2} f_i e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_i} = N \left(f_1 + f_2 e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} \right) \quad (17)$$

dove $\vec{G} \cdot \vec{d}_1 = 0$ e

$$\vec{G} \cdot \vec{d}_2 = (h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3) \cdot \vec{d}_2 = \frac{2\pi}{a}(-h + k + l; h - k + l; h + k - l) \cdot \frac{a}{4}(1; 1; 1) = \frac{\pi}{2}(h + k + l)$$

Le (15), (16) e (17) valgono sia per il diamante che per la zincoblenda, l'unica differenza sta nei fattori di forma atomici f_1 ed f_2 che compaiono esclusivamente nella (17). Per reticoli di Bravais "decorati", ai quali cioè associate una base atomica costituita da più di un atomo, pure se effettuate il calcolo di $F(\vec{G})$ nella cella primitiva, potrebbero esserci estinzioni causate dalla simmetria. Quindi per trovare i primi quattro anelli che si osservano agli angoli $\theta^1, \theta^2, \theta^3$ e θ^4 non basta trovare i primi quattro vettori più corti del reticolo reciproco, ma va necessariamente controllato se per qualcuno di questi vettori \vec{G}_i si annulla $F(\vec{G})$.

Iniziamo dal **diamante**: $f_1 = f_2 \stackrel{\bullet}{=} f$

$$F(\vec{G})^{\text{DIA}} = Nf \left(1 + e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} \right) \quad (18)$$

Per verificare che non si annullino, andiamo a sostituire gli indici (hkl) dei vettori che abbiamo scritto prima:

$$I_1 \propto |F(\vec{G}_1)|^2 = |Nf(1 + e^{-i\frac{3}{2}\pi})|^2 = |Nf(1 + i)|^2 = 2(Nf)^2$$

$$I_2 \propto |F(\vec{G}_2)|^2 = |Nf(1 + e^{-i\pi})|^2 = |Nf(1 - 1)|^2 = 0$$

$$I_3 \propto |F(\vec{G}_3)|^2 = |Nf(1 + e^{-i\frac{\pi}{2}4})|^2 = |Nf(1 + 1)|^2 = 4(Nf)^2$$

$$I_4 \propto |F(\vec{G}_4)|^2 = |Nf(1 + e^{-i\frac{\pi}{2}5})|^2 = |Nf(1 - i)|^2 = 2(Nf)^2$$

$$I_5 \propto |F(\vec{G}_5)|^2 = |Nf(1 + e^{-i\frac{\pi}{2}6})|^2 = |Nf(1 - 1)|^2 = 0$$

$$I_6 \propto |F(\vec{G}_6)|^2 = |Nf(1 + e^{-i\frac{\pi}{2}4})|^2 = |Nf(1 + 1)|^2 = 4(Nf)^2$$

Pertanto nel diamante i primi quattro anelli si osservano per i vettori $\vec{G}_1, \vec{G}_3, \vec{G}_4$ e \vec{G}_6 ai quali corrispondono gli angoli $\theta_1, \theta_3, \theta_4$ e θ_6 . Usiamo $G_i = 2k \sin(\theta_i/2) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta_i/2)$, otteniamo:

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta_1}{2}\right) = \frac{4\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{3}}{2} \quad \rightarrow \quad \theta^1 = \theta_1 = 2 \arcsin\left(\frac{\lambda \sqrt{3}}{a}\right) = 45.27^\circ$$

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta_3}{2}\right) = \frac{4\pi}{\lambda} \sqrt{2} \quad \rightarrow \quad \theta^2 = \theta_3 = 2 \arcsin\left(\frac{\lambda \sqrt{2}}{a}\right) = 77.88^\circ$$

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta_4}{2}\right) = \frac{4\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{11}}{2} \quad \rightarrow \quad \theta^3 = \theta_4 = 2 \arcsin\left(\frac{\lambda \sqrt{11}}{a}\right) = 96.96^\circ$$

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta_6}{2}\right) = \frac{4\pi}{\lambda} 2 \quad \rightarrow \quad \theta^4 = \theta_6 = 2 \arcsin\left(\frac{\lambda}{a} 2\right) = 125.47^\circ$$

Per la **zincoblenda**: $f_1 \neq f_2$

$$F(\vec{G})^{\text{ZINC}} = N \left(f_1 + f_2 e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} \right) \quad (19)$$

La (19) è sempre diversa da zero, quindi si osservano tutti gli anelli. Segue che le prime quattro diffrazioni sono date ordinatamente dai quattro vettori più corti $\vec{G}_1, \vec{G}_2, \vec{G}_3$ e \vec{G}_4 .

$$I_1 \propto |F(\vec{G}_1)|^2 = |N(f_1 + f_2 e^{-i\frac{\pi}{2}3})|^2 = |N(f_1 + if_2)|^2 = N^2(f_1^2 + f_2^2) \quad \rightarrow \quad \theta^1 = \theta_1 = 45.27^\circ$$

$$I_2 \propto |F(\vec{G}_2)|^2 = |N(f_1 + f_2 e^{-i\pi})|^2 = |N(f_1 - f_2)|^2 = N^2(f_1 - f_2)^2 \quad \rightarrow \quad \theta^2 = \theta_2 = 2 \arcsin(\lambda/a) = 52.78^\circ$$

$$I_3 \propto |F(\vec{G}_3)|^2 = |N(f_1 + f_2 e^{-i\frac{\pi}{2}4})|^2 = |N(f_1 + f_2)|^2 = N^2(f_1 + f_2)^2 \quad \rightarrow \quad \theta^3 = \theta_3 = 77.88^\circ$$

$$I_4 \propto |F(\vec{G}_4)|^2 = |N(f_1 + f_2 e^{-i\frac{\pi}{2}5})|^2 = |N(f_1 - if_2)|^2 = N^2(f_1^2 + f_2^2) \quad \rightarrow \quad \theta^4 = \theta_4 = 94.96^\circ$$

Esercizio 9

Effettuando un esperimento di diffrazione su un cristallo con raggi X di energia 20 KeV, si osserva il primo massimo di interferenza costruttiva in corrispondenza di un angolo di 70° . Quale è il valore della distanza tra i piani del reticolo cristallino?

Soluzione

Raggi X da 20 KeV hanno lunghezza d'onda λ pari a:

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12408}{E\text{eV}} = \frac{12408}{2 \cdot 10^4} \text{\AA} = 0.62 \text{\AA}$$

Il primo massimo di diffrazione si ottiene con la legge di Bragg per $n=1$:

$$n\lambda = 2d \sin(\phi) \quad \rightarrow \quad d = \frac{n\lambda}{2 \sin(\phi)} = \frac{1 \cdot 0.62 \text{\AA}}{2 \sin(70^\circ)} = 0.33 \text{\AA}$$

Esercizio 10

Si scriva il fattore di struttura cristallino $F(\vec{G})$ per il reticolo del grafene.

Soluzione

Il reticolo del grafene si descrive tramite i seguenti vettori di traslazione primitivi (pag. 48 di Grosso-Pastori-Parravicini):

$$\begin{array}{l} \text{Vettori primitivi} \\ \text{RD (esagonale)} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \vec{t}_1 = a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right) \\ \vec{t}_2 = a\left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right) \end{array} \right. \quad \text{base atomica} \left\{ \begin{array}{l} \vec{d}_1 = (0, 0) \\ \vec{d}_2 = \left(0, \frac{a}{\sqrt{3}}\right) \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} \text{Vettori primitivi} \\ \text{RR} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \\ \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(-1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \end{array} \right.$$

Il generico vettore del reticolo reciproco si scriverà come $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2$. Il fattore di struttura del grafene è dunque:

$$F(\vec{G}) = N \sum_n f_n e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_n} = N \left[f_1 e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_1} + f_2 e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_2} \right] = Nf \left[e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_1} + e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_2} \right]$$

dove abbiamo usato il fatto che gli atomi di base sono uguali per cui $f_1 = f_2 \stackrel{\bullet}{=} f$. Calcoliamo i prodotti scalari:

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

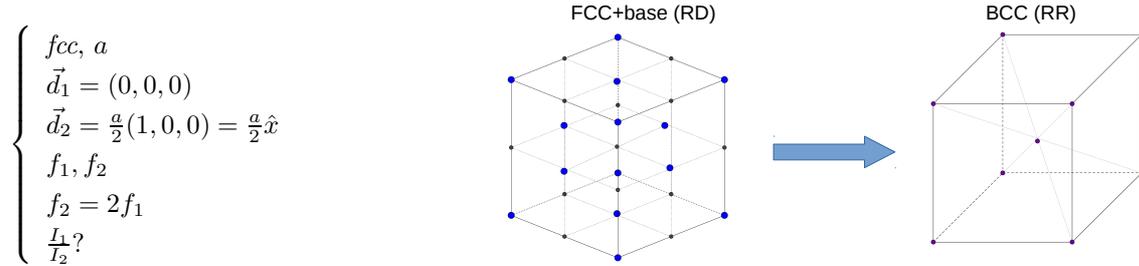
$$\vec{G} \cdot \vec{d}_2 = (h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2) \cdot \frac{a}{\sqrt{3}}\hat{y} = \frac{2\pi}{a} \left[(h-k)\hat{x} + \frac{1}{\sqrt{3}}(h+k)\hat{y} \right] \cdot \frac{a}{\sqrt{3}}\hat{y} = \frac{2\pi}{a} \frac{a}{3}(h+k) = \frac{2}{3}\pi(h+k)$$

$$F(\vec{G}) = Nf \left[1 + e^{-i\frac{2}{3}\pi(h+k)} \right]$$

Esercizio 11

Un cristallo ha reticolo *fcc* (lato della cella cubica a) con base biatomica $d_1 = (0, 0, 0)$ e $d_2 = \frac{a}{2}(1, 0, 0)$ e viene studiato col metodo delle polveri. Se il fattore di forma atomico del secondo atomo di base è pari al doppio di quello del primo, quanto vale il rapporto fra le intensità del primo ordine con il secondo?

Soluzione



$$\begin{array}{l} \text{Vett. primitivi} \\ \text{bcc} \\ \text{per RR} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \vec{g}_1 = \frac{4\pi}{a}(-\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{g}_2 = \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} - \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{g}_3 = \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} - \frac{\hat{z}}{2}) \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{2 pi\`u corti} \\ \text{vettori } \vec{G}_i \\ \text{del RR} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \vec{G}_1 = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 + \vec{g}_3 = (111) \\ \vec{G}_2 = \vec{g}_2 + \vec{g}_3 = (011) \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned} \vec{G} \cdot \vec{d}_2 &= (h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3) \cdot \frac{a}{2}\hat{x} = [(-h + k + l)\frac{\hat{x}}{2} + (h - k + l)\frac{\hat{y}}{2} + (h + k - l)\frac{\hat{z}}{2}] \frac{4\pi}{a} \cdot \frac{a}{2}\hat{x} = \\ &= \pi(-h + k + l) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F(\vec{G}) &= N \sum_s f_s e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_s} = N[f_1 e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_1} + f_2 e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_2}] = N[f_1 + f_2 e^{-i\pi(-h+k+l)}] = \\ &= Nf_1[1 + 2e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_2}] \end{aligned}$$

$$\vec{G}_1 = (111) \rightarrow I_1 \sim |F(\vec{G}_1)|^2 = (Nf_1)^2 |1 + 2e^{-i\pi}|^2 = (Nf_1)^2 |1 - 2|^2 = (Nf_1)^2$$

$$\vec{G}_2 = (011) \rightarrow I_2 \sim |F(\vec{G}_2)|^2 = (Nf_1)^2 |1 + 2e^{-2i\pi}|^2 = |Nf_1(1 + 2)|^2 = 9(Nf_1)^2$$

da cui il rapporto tra le intensità richiesto:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{1}{9}$$

Esercizio 12

Il ferro viene studiato col metodo delle polveri. I primi due angoli ai quali si osserva un massimo di diffrazione valgono 28.53° e 40.78° .

1. Determinare se il ferro cristallizza *bcc* o *fcc* (sia a il lato della cella cubica di entrambi i reticoli).
2. Determinare la costante reticolare a sapendo che $\lambda = 1 \text{ \AA}$.
3. Determinare gli angoli ai quali appaiono i due successivi massimi di diffrazione.

Soluzione

1. Nel testo ci viene richiesto di controllare due reticoli semplici (*fcc* e *bcc*), allora siamo sicuri che i primi due anelli saranno dovuti ai due più corti vettori del reticolo reciproco \vec{G}_1 e \vec{G}_2 .

fcc (diretto) \rightarrow *bcc* (reciproco):

$$\begin{array}{l} \text{Vett. primitivi} \\ \text{bcc} \\ \text{per RR} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \vec{g}_1 = \frac{4\pi}{a} \left(-\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2} \right) \\ \vec{g}_2 = \frac{4\pi}{a} \left(\frac{\hat{x}}{2} - \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2} \right) \\ \vec{g}_3 = \frac{4\pi}{a} \left(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} - \frac{\hat{z}}{2} \right) \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{2 pi\`u corti} \\ \text{vettori } \vec{G}_i \\ \text{del RR} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \vec{G}_1 = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 + \vec{g}_3 = (111) \\ \vec{G}_2 = \vec{g}_2 + \vec{g}_3 = (011) \end{array} \right.$$

Quindi un campione con reticolo diretto *fcc* deve avere

$$\frac{|\vec{G}_1|}{|\vec{G}_2|} = \frac{\frac{4\pi}{a} \left| \frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2} \right|}{\frac{4\pi}{a} |\hat{x}|} = \frac{\sqrt{3}}{2} = 0.866$$

bcc (diretto) \rightarrow *fcc* (reciproco):

$$\begin{array}{l} \text{Vett. primitivi} \\ \text{fcc} \\ \text{per RR} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \vec{g}_1 = \frac{4\pi}{a} \left(\frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2} \right) \\ \vec{g}_2 = \frac{4\pi}{a} \left(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{z}}{2} \right) \\ \vec{g}_3 = \frac{4\pi}{a} \left(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} \right) \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{2 pi\`u corti} \\ \text{vettori } \vec{G}_i \\ \text{del RR} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \vec{G}_1 = \vec{g}_1 = (100) \\ \vec{G}_2 = -\vec{g}_1 + \vec{g}_2 + \vec{g}_3 = (-111) \end{array} \right.$$

Quindi un campione con reticolo diretto *bcc* deve avere:

$$\frac{|\vec{G}_1|}{|\vec{G}_2|} = \frac{\frac{4\pi}{a} \left| \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2} \right|}{\frac{4\pi}{a} |\hat{x}|} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.707$$

La condizione di diffrazione è: $\vec{G}_i = 2k \sin(\theta_i/2) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta_i/2)$, dove i θ_i sono gli angoli a cui si osservano gli anelli.

$$\frac{|\vec{G}_1|}{|\vec{G}_2|} = \frac{\sin(\theta_1/2)}{\sin(\theta_2/2)} = \frac{\sin(28.53^\circ/2)}{\sin(40.78^\circ/2)} = 0.707$$

Quindi confrontando con i valori teorici dei due reticoli, concludiamo che il Ferro cristallizza *bcc*.

2. Usiamo $|\vec{G}_1|$:

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta_1/2) = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \rightarrow \quad a = \frac{\lambda}{\sqrt{2}} (\sin(\theta_1/2))^{-1} = 2.87 \text{ \AA}$$

3. I due successivi massimi si avranno per i vettori \vec{G}_3 e \vec{G}_4 e si osservano agli angoli θ_3 e θ_4 :

$$|\vec{G}_3| = \left| \frac{4\pi}{a} \left(\hat{x} + \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2} \right) \right| = \frac{4\pi}{a} \frac{\sqrt{6}}{2}$$

$$\theta_3 = 2 \arcsin \left[\frac{\lambda |\vec{G}_3|}{4\pi} \right] = 2 \arcsin \left[\frac{\sqrt{6}\lambda}{2a} \right] = 50.52^\circ$$

$$|\vec{G}_4| = \left| \frac{4\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y}) \right| = \frac{4\pi}{a} \sqrt{2}$$

$$\theta_4 = 2 \arcsin \left[\frac{\lambda |\vec{G}_4|}{4\pi} \right] = 2 \arcsin \left[\frac{\sqrt{2}\lambda}{a} \right] = 59.04^\circ$$

Esercizio 13

Col metodo delle polveri ($\lambda=1.6 \text{ \AA}$) viene studiato un cristallo biatomico AB. I primi due angoli ai quali si osserva un massimo di diffrazione valgono 40.35° e 47.15° .

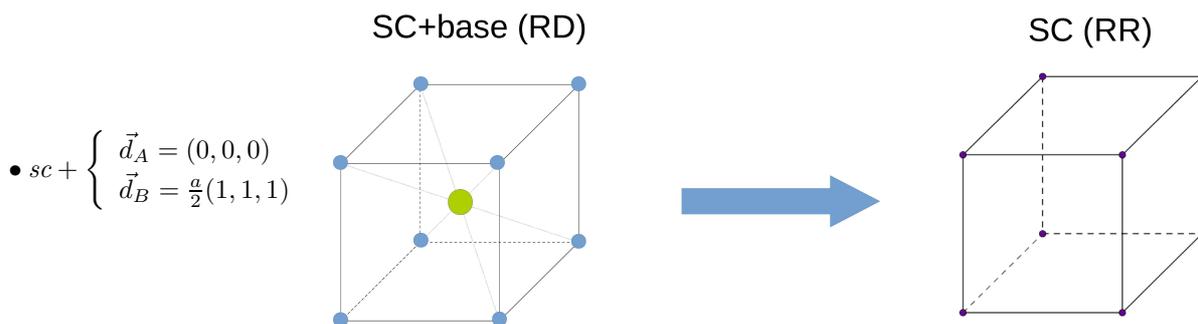
1. Dire se la struttura cristallina è cubica semplice con base atomica $d_A = (0, 0, 0)$ e $d_B = \frac{a}{2}(1, 1, 1)$, oppure *fcc* con base atomica $d_A = (0, 0, 0)$ e $d_B = \frac{a}{4}(1, 1, 1)$.
2. Se il rapporto tra i fattori di forma atomici dei due atomi di base è $f_B/f_A = 1.8$, quanto vale il rapporto tra le intensità dei primi due massimi osservati I_2/I_1 ?

Soluzione

Punto 1 Per un reticolo di Bravais con base biatomica di atomi diversi i primi due anelli saranno dovuti ai due più corti vettori del reticolo reciproco \vec{G}_1 e \vec{G}_2 .

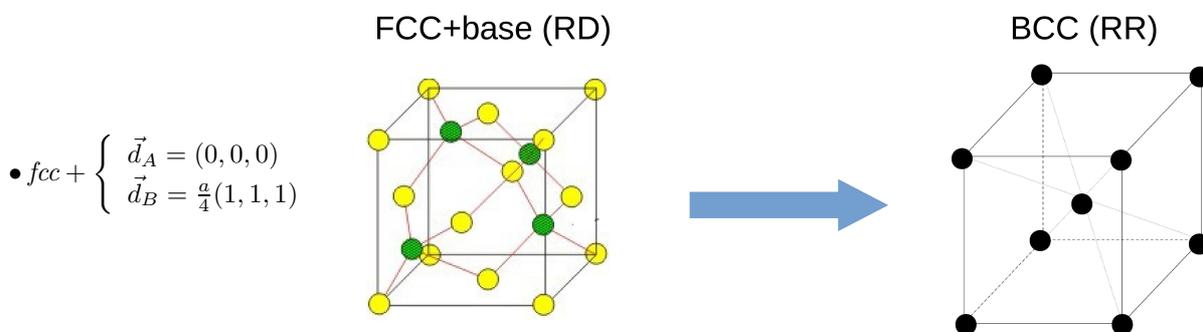
- Valori sperimentali:

$$\frac{|\vec{G}_1|}{|\vec{G}_2|} = \frac{\sin(\theta_1/2)}{\sin(\theta_2/2)} = \frac{\sin(40.35^\circ/2)}{\sin(47.15^\circ/2)} = 0.862 \quad (20)$$



$$\begin{cases} \vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x} \\ \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y} \\ \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{z} \end{cases} \quad \begin{cases} \vec{G}_1 = \vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x} \\ \vec{G}_2 = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y}) \end{cases} \quad \frac{|\vec{G}_1|}{|\vec{G}_2|} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.707 \quad (21)$$

Il rapporto non coincide con quello misurato, dunque il campione non ha reticolo *sc* con la base $\vec{d}_A = (0, 0, 0)$, $\vec{d}_B = \frac{a}{2}(1, 1, 1)$.



$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{g}_1 = \frac{4\pi}{a}(-\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{g}_2 = \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} - \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{g}_3 = \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} - \frac{\hat{z}}{2}) \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{G}_1 = \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{G}_2 = \frac{4\pi}{a}\hat{x} \end{array} \right. \quad \frac{|\vec{G}_1|}{|\vec{G}_2|} = \frac{\frac{4\pi}{a}\frac{\sqrt{3}}{2}}{\frac{4\pi}{a}} = \frac{\sqrt{3}}{2} = 0.866 \quad (22)$$

Il campione ha reticolo *fcc* con la base $\vec{d}_A = (0,0,0)$, $\vec{d}_B = \frac{a}{4}(1,1,1)$, cioè ha la struttura della zincoblenda.

Punto 2

Generico vettore del RR: $\vec{G}_{hkl} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3 = (hkl)$.

$$\vec{G} \cdot \vec{d}_A = 0$$

$$\vec{G} \cdot \vec{d}_B = \frac{2\pi}{a}[(-h+k+l)\hat{x} + (h-k+l)\hat{y} + (h+k-l)\hat{z}] \cdot \frac{a}{4}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) = \frac{\pi}{2}(h+k+l)$$

$$F(\vec{G}) = N[f_A + f_B e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)}]$$

Dobbiamo calcolare il fattore di struttura per i due vettori G_1 e G_2 . Esplicitiamo gli indici (hkl) dei due vettori rispetto alla base \vec{g}_i :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{G}_1 = \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 + \vec{g}_3 = (111) \\ \vec{G}_2 = \frac{4\pi}{a}\hat{x} = \vec{g}_2 + \vec{g}_3 = (011) \end{array} \right.$$

$$|F(\vec{G}_1)|^2 = \left| N \left[f_A + f_B e^{-i\frac{3}{2}\pi} \right] \right|^2 = |N[f_A + if_B]|^2$$

$$|F(\vec{G}_2)|^2 = \left| N [f_A + f_B e^{-i\pi}] \right|^2 = |N[f_A - f_B]|^2$$

$I_i \sim |F(\vec{G}_i)|^2$ da cui:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{N^2 |f_A(1 - f_B/f_A)|^2}{N^2 |f_A(1 + if_B/f_A)|^2} = \frac{(1 - f_B/f_A)^2}{1 + (f_B/f_A)^2} = 0.151$$

Esercizio 14

Si consideri il cloruro di sodio (NaCl). La costante reticolare vale $a = 5.64 \text{ \AA}$. Calcolare gli angoli e le intensità dei primi tre anelli ottenuti con il metodo delle polveri sapendo che $\lambda = 2 \text{ \AA}$.

Soluzione

Il cloruro di Sodio ha struttura *fcc* + base atomica (pag. 44 Grosso-Pastori-Parravicini):

$$\text{FCC} + \begin{cases} \vec{d}_{Cl} = (0, 0, 0) \\ \vec{d}_{Na} = \frac{a}{2}(1, 1, 1) \end{cases}$$

I vettori di base del reticolo reciproco e i tre vettori più corti di quest'ultimo sono:

$$\begin{cases} \vec{g}_1 = \frac{4\pi}{a}(-\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{g}_2 = \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} - \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{g}_3 = \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} - \frac{\hat{z}}{2}) \end{cases} \quad \begin{cases} \vec{G}_1 = \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 + \vec{g}_3 = (111) \\ \vec{G}_2 = \frac{4\pi}{a}\hat{x} = \vec{g}_2 + \vec{g}_3 = (011) \\ \vec{G}_3 = \frac{4\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y}) = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 + 2\vec{g}_3 = (112) \end{cases} \quad \text{con} \quad \begin{cases} |\vec{G}_1| = \frac{4\pi}{a}\frac{\sqrt{3}}{2} \\ |\vec{G}_2| = \frac{4\pi}{a} \\ |\vec{G}_3| = \frac{4\pi}{a}\sqrt{2} \end{cases}$$

Gli angoli ai quali si osservano i picchi di diffrazione sono: $|\vec{G}_i| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta_i/2) \rightarrow \theta_i = 2 \arcsin\left(\frac{\lambda|\vec{G}_i|}{4\pi}\right)$. Visto che stiamo descrivendo il reticolo con la cella primitiva e visto che i due atomi della base sono diversi ($f_{Cl} \neq f_{Na}$) allora i primi tre angoli corrispondono ai tre vettori più corti. Pertanto essi sono:

$$\begin{cases} \theta^1 = \theta_1 = 2 \arcsin\left(\frac{\lambda|\vec{G}_1|}{4\pi}\right) = 2 \arcsin\left(\frac{\lambda}{a}\frac{\sqrt{3}}{2}\right) = 35.77^\circ \\ \theta^2 = \theta_2 = 2 \arcsin\left(\frac{\lambda|\vec{G}_2|}{4\pi}\right) = 2 \arcsin\left(\frac{\lambda}{a}\right) = 41.54^\circ \\ \theta^3 = \theta_3 = 2 \arcsin\left(\frac{\lambda|\vec{G}_3|}{4\pi}\right) = 2 \arcsin\left(\frac{\lambda}{a}\sqrt{2}\right) = 60.20^\circ \end{cases}$$

Per calcolare l'intensità ci serve il fattore di struttura del cristallo:

$$F(\vec{G}) = N \left[f_{Cl} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_{Cl}} + f_{Na} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_{Na}} \right] = N \left[f_{Cl} + f_{Na} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_{Na}} \right]$$

$$\vec{G} \cdot \vec{d}_{Na} = (h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3) \cdot \vec{d}_{Na} = \pi(h + k + l)$$

Le intensità che corrispondono ai primi tre picchi sono quindi:

$$\begin{cases} I_1 = |F(\vec{G}_1)|^2 = |N(f_{Cl} + f_{Na} e^{-i\pi(1+1+1)})|^2 = |N(f_{Cl} + f_{Na} e^{-i3\pi})|^2 = N^2(f_{Cl} - f_{Na})^2 \\ I_2 = |F(\vec{G}_2)|^2 = |N(f_{Cl} + f_{Na} e^{-i\pi(0+1+1)})|^2 = |N(f_{Cl} + f_{Na} e^{-i2\pi})|^2 = N^2(f_{Cl} + f_{Na})^2 \\ I_3 = |F(\vec{G}_3)|^2 = |N(f_{Cl} + f_{Na} e^{-i\pi(1+1+2)})|^2 = |N(f_{Cl} + f_{Na} e^{-i4\pi})|^2 = N^2(f_{Cl} + f_{Na})^2 \end{cases}$$

Esercizio 15

Col metodo delle polveri ($\lambda = 2 \text{ \AA}$) viene studiato un cristallo AB_2 che ha struttura *fcc* con parametro reticolare $a = 4.5 \text{ \AA}$. I tre atomi sono individuati dai vettori $d_A = (0, 0, 0)$, $d_{B_1} = \frac{a}{4}(1, 1, 1)$ e $d_{B_2} = -\frac{a}{4}(1, 1, 1)$. Determinare gli angoli ai quali si osservano i primi tre anelli di diffrazione e la loro intensità relativa.

Soluzione

$$fcc + \{\vec{d}_A, \vec{d}_{B_1}, \vec{d}_{B_2}\}$$

$$\begin{cases} \vec{g}_1 = \frac{4\pi}{a}(-\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{g}_2 = \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} - \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2}) \\ \vec{g}_3 = \frac{4\pi}{a}(\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} - \frac{\hat{z}}{2}) \end{cases} \quad \begin{cases} \vec{G}_1 = (111) \\ \vec{G}_2 = (011) \\ \vec{G}_3 = (112) \end{cases} \quad \text{con} \quad \begin{cases} |\vec{G}_1| = \frac{4\pi}{a}\frac{\sqrt{3}}{2} \\ |\vec{G}_2| = \frac{4\pi}{a} \\ |\vec{G}_3| = \frac{4\pi}{a}\sqrt{2} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \theta_1 = 2 \arcsin(\frac{\lambda}{a}\frac{\sqrt{3}}{2}) = 45.28^\circ \\ \theta_2 = 2 \arcsin(\frac{\lambda}{a}) = 52.78^\circ \\ \theta_3 = 2 \arcsin(\frac{\lambda}{a}\sqrt{2}) = 77.88^\circ \end{cases}$$

Calcoliamo i prodotti scalari che compaiono nel fattore di struttura:

$$\begin{cases} \vec{G} \cdot \vec{d}_A = 0 \\ \vec{G} \cdot \vec{d}_{B_1} = \frac{2\pi}{a}(-h + k + l; h - k + l; h + k - l) \cdot \frac{a}{4}(1; 1; 1) = \frac{\pi}{4}(h + k + l) \\ \vec{G} \cdot \vec{d}_{B_2} = -\frac{\pi}{4}(h + k + l) \end{cases}$$

$$F(\vec{G}) = N \left[f_A + f_B e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} + f_B e^{+i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} \right] = N \left\{ f_A + 2f_B \cos \left[\frac{\pi}{2}(h + k + l) \right] \right\}$$

$$\begin{cases} I_1 \sim |F(\vec{G}_1)|^2 = N^2(f_A + 2f_B \cos(3\pi/2))^2 = (Nf_A)^2 \\ I_2 \sim |F(\vec{G}_2)|^2 = N^2(f_A + 2f_B \cos(\pi))^2 = N^2(f_A - 2f_B)^2 \\ I_3 \sim |F(\vec{G}_3)|^2 = N^2(f_A + 2f_B \cos(2\pi))^2 = N^2(f_A + 2f_B)^2 \end{cases}$$

Nota: quando ci sono più di due atomi di base potrebbero esserci in generale estinzioni a seconda del valore dei fattori di forma. Ad esempio in questo caso se l'atomo di tipo a avesse fattore di forma pari al doppio di quello dell'atomo di tipo b , il \vec{G}_2 non darebbe diffrazione ed il secondo anello sarebbe osservato in corrispondenza del \vec{G}_3 .

Esercizio 16

Un cristallo monoatomico con reticolo *sc* di costante reticolare $a = 2.88 \text{ \AA}$, viene studiato col metodo di Laue. Sia $\hat{k} = (1, 0, 0)$ il versore del vettore d'onda dei raggi X con cui si sonda il sistema. Se λ può variare nell'intervallo $(1.4 - 4) \text{ \AA}$, trovare gli indici l, m, n del più corto vettore di reticolo reciproco \vec{G}_{lmn} tra quelli che soddisfano la condizione di Laue.

Soluzione

Indichiamo con $\vec{G} = l\vec{g}_1 + m\vec{g}_2 + n\vec{g}_3$ il generico vettore di reticolo reciproco, la cui base è:

$$\begin{cases} \vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x} \\ \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y} \\ \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{z} \end{cases}$$

Si ha:

$$\text{Condizione di Laue: } \vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G} \quad (23)$$

$$\text{Scattering elastico: } |\vec{k}_f| = |\vec{k}_i| \quad (24)$$

Inseriamo la (23) nella (24) ed eleviamo al quadrato:

$$|\vec{k}_i + \vec{G}|^2 = |\vec{k}_i|^2 \quad (25)$$

$$\frac{4\pi^2}{\lambda^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \left[1 + 2\frac{\lambda}{a}l + \frac{\lambda^2}{a^2}l^2 + \frac{\lambda^2}{a^2}m^2 + \frac{\lambda^2}{a^2}n^2 \right] \quad (26)$$

$$1 = 1 + 2\frac{\lambda}{a}l + \frac{\lambda^2}{a^2}(l^2 + m^2 + n^2) \quad (27)$$

Da cui:

$$\lambda = \frac{-2la}{l^2 + m^2 + n^2} \quad (28)$$

Questa relazione va studiata affinché λ sia nell'intervallo $(1.4 - 4) \text{ \AA}$.

λ è sempre positivo, quindi deve essere necessariamente $l < 0$. Inoltre λ è simmetrica per scambio degli indici $m \leftrightarrow n$. Dobbiamo trovare i set di indici (lmn) che verificano l'equazione.

| l | m | n | |
|-------|---------|---------|--|
| -1 | 0 | 0 | $\rightarrow \lambda = 2a = 5.76 \text{ \AA}$ NO! |
| -1 | ± 1 | 0 | $\rightarrow \lambda = 2a = 2.88 \text{ \AA}$ OK! |
| -1 | 0 | ± 1 | |
| -1 | ± 1 | ± 1 | $\rightarrow \lambda = 2a = 1.92 \text{ \AA}$ NO! |
| etc.. | | | |

Ci venivano richiesti i vettori più corti, per cui quelli cercati sono $\vec{G}_{-1,\pm 1,0}$ e $\vec{G}_{-1,0,\pm 1}$.
 Per conoscere gli angoli di diffusione:

$$\vec{k}_f \cdot \vec{k}_i = |\vec{k}_f| |\vec{k}_i| \cos \theta$$

$$\oplus \vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G}$$

$$\rightarrow \theta = \arccos \left[\frac{(\vec{k}_i + \vec{G}) \cdot \vec{k}_i}{|\vec{k}_i|^2} \right]$$

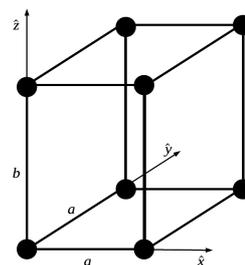
$$\theta = \arccos \left[\frac{\frac{2\pi}{\lambda} (1 + l\frac{\lambda}{a}, m\frac{\lambda}{a}, n\frac{\lambda}{a}) \cdot \frac{2\pi}{\lambda} (1, 0, 0)}{4\frac{\pi^2}{\lambda^2}} \right] = \arccos \left(1 + l\frac{\lambda}{a} \right)$$

$$l = -1 \quad \rightarrow \quad \theta = \arccos \left(1 - \frac{\lambda}{a} \right) = \arccos(0) = 90^\circ$$

Esercizio 17 - Es. 1 Esonero I AA 2014/2015

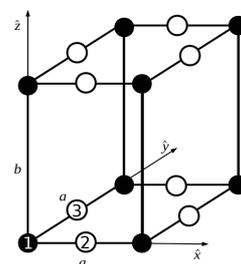
Un cristallo ha una struttura descritta dal reticolo tetragonale con base monoatomica mostrato in figura.

Sia a il lato del quadrato di base e b l'altezza del parallelepipedo. I parametri reticolari valgono $a=1 \text{ \AA}$ e $b = 2a$.



1. Determinare i vettori primitivi di traslazione del reticolo diretto e reciproco.
2. Se il cristallo viene studiato con il metodo delle polveri e viene utilizzata una lunghezza d'onda $\lambda=1.1 \text{ \AA}$, determinare gli angoli ai quali si osservano i primi due anelli di diffrazione.
3. Si associa ora al reticolo una base di tre atomi. Questi tre atomi sono individuati dai vettori: $\vec{d}_1 = 0$, $\vec{d}_2 = \frac{a}{2}\hat{x}$ e $\vec{d}_3 = \frac{a}{2}\hat{y}$. Gli atomi 2 e 3 sono uguali tra loro e diversi dall'atomo 1. L'atomo 1 ha fattore di forma pari al doppio di quello dell'atomo 2.

Calcolare il rapporto fra le intensità del secondo picco di diffrazione sul primo.



Soluzione

PUNTO 1

Aiutandosi con la prima figura del testo possiamo scrivere i vettori primitivi di traslazione del reticolo (diretto) tetragonale facilmente:

$$\begin{cases} \vec{t}_1 = a\hat{x} \\ \vec{t}_2 = a\hat{y} \\ \vec{t}_3 = b\hat{z} \end{cases}$$

I vettori primitivi di traslazione del reticolo reciproco sono definiti da:

$$\begin{cases} \vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{t}_2 \times \vec{t}_3}{\vec{t}_1 \cdot (\vec{t}_2 \times \vec{t}_3)} \\ \vec{g}_2 = 2\pi \frac{\vec{t}_3 \times \vec{t}_1}{\vec{t}_1 \cdot (\vec{t}_2 \times \vec{t}_3)} \\ \vec{g}_3 = 2\pi \frac{\vec{t}_1 \times \vec{t}_2}{\vec{t}_1 \cdot (\vec{t}_2 \times \vec{t}_3)} \end{cases}$$

Calcoliamo tutti i prodotti che ci servono:

$$\vec{t}_2 \times \vec{t}_3 = \det \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix} = \hat{x}(ab - 0) - \hat{y}(0 \cdot b - 0) + \hat{z}(0 - a \cdot 0) = ab \hat{x}$$

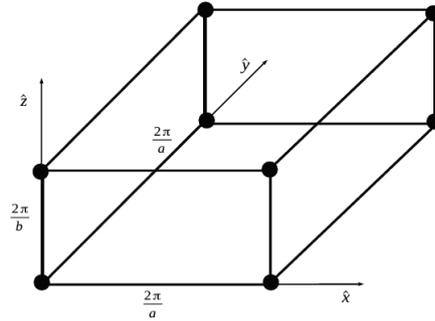
$$\vec{t}_3 \times \vec{t}_1 = \det \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ 0 & 0 & b \\ a & 0 & 0 \end{vmatrix} = \hat{x}(0 - b \cdot 0) - \hat{y}(0 - a \cdot b) + \hat{z}(0 - 0 \cdot a) = ab \hat{y}$$

$$\vec{t}_1 \times \vec{t}_1 = \det \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \end{vmatrix} = \hat{x}(0 - 0 \cdot a) - \hat{y}(a \cdot 0 - 0) + \hat{z}(a \cdot a - 0) = a^2 \hat{z}$$

$$\vec{t}_1 \cdot (\vec{t}_2 \times \vec{t}_3) = (a \hat{x}) \cdot (ab \hat{x}) = a^2 b$$

E dunque i vettori primitivi di traslazione del reticolo reciproco sono:

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



Il reticolo che si ottiene è sempre tetragonale ed è mostrato in figura ($a < b$).

PUNTO 2

Poichè al reticolo di Bravais è associata una base monoatomica ($\vec{d}_1 = 0$), a tutti i vettori del reticolo reciproco corrisponde la condizione di interferenza costruttiva, cioè si vedranno picchi di diffrazione a tutti i vettori di reticolo reciproco. Infatti se calcoliamo il fattore di struttura:

$$F(\vec{G}) = N \sum_i f_1 e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_i} = N f_1 e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_1} = N f_1 = \text{cost}$$

vediamo che è costante e non dipende dal particolare vettore \vec{G} .

Dunque, i due massimi di diffrazione si avranno per i due più corti vettori di reticolo reciproco \vec{G}_i , i due vettori che quindi collegano due nodi reticolari primi vicini e due nodi secondi vicini.

Il punto reticolare più vicino a quello posto nell'origine è quello che dista una costante reticolare lungo \hat{z} , poichè nel nostro caso si ha $a < b$. Questo punto è indicato dal vettore:

$$\vec{G}_1 = \frac{2\pi}{b} \hat{z} = \vec{g}_3 = (001) ; \quad G_1 = |\vec{G}_1| = \frac{2\pi}{a} \frac{1}{2} = 3.14 \text{ \AA}^{-1}$$

Il punto secondo vicino di quello posto nell'origine è quello che dista una costante reticolare lungo \hat{x} o equivalentemente lungo \hat{y} . Consideriamo quello lungo \hat{x} : questo punto è indicato dal vettore:

$$\vec{G}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{x} = \vec{g}_1 = (100) ; \quad G_2 = |\vec{G}_2| = \frac{2\pi}{a} = 6.28 \text{ \AA}^{-1}$$

La condizione di interferenza costruttiva (condizione di Laue) è:

$$|\vec{G}_i| = 2k \sin\left(\frac{\theta_i}{2}\right) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta_i}{2}\right)$$

da cui possiamo ricavare gli angoli di scattering:

$$\theta_i = 2 \arcsin \left(\frac{\lambda |\vec{G}_i|}{4\pi} \right)$$

Sostituendo i valori dei moduli dei vettori \vec{G}_i trovati prima, troviamo gli angoli a cui osserveremo i primi due anelli:

$$\theta_1 = 2 \arcsin \left(\frac{\lambda |\vec{G}_1|}{4\pi} \right) = 2 \arcsin \left(\frac{\lambda}{a} \frac{1}{4} \right) = 31.9^\circ$$

$$\theta_2 = 2 \arcsin \left(\frac{\lambda |\vec{G}_2|}{4\pi} \right) = 2 \arcsin \left(\frac{\lambda}{a} \frac{1}{2} \right) = 66.7^\circ$$

PUNTO 3

Aggiungendo una base, dobbiamo controllare il fattore di struttura perchè potrebbero esserci delle estinzioni nelle riflessioni. Scriviamo il fattore di struttura per il reticolo:

$$F(\vec{G}) = N \sum_i f_i e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_i} = N \left(f_1 e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_1} + f_2 e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_2} + f_3 e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_3} \right)$$

\vec{G} è un generico vettore del reticolo reciproco che possiamo scrivere come combinazione a coefficienti interi dei vettori primitivi di traslazione del reticolo reciproco:

$$\vec{G} = l\vec{g}_1 + m\vec{g}_2 + n\vec{g}_3 = (lmn)$$

Calcoliamo i prodotti scalari che compaiono negli esponenti del fattore di struttura:

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

$$\vec{G} \cdot \vec{d}_2 = l\vec{g}_1 \cdot \vec{d}_2 = l \frac{2\pi a}{a} \frac{a}{2} = l\pi$$

$$\vec{G} \cdot \vec{d}_3 = m\vec{g}_2 \cdot \vec{d}_3 = m \frac{2\pi a}{a} \frac{a}{2} = m\pi$$

Sostituendo e poichè $f_1 = 2f_2 = 2f_3 \doteq 2f$, il fattore di struttura del reticolo diventa:

$$F(\vec{G}) = Nf (2 + e^{-il\pi} + e^{-im\pi})$$

Sostituendo i valori l, m per i vettori trovati in precedenza, e utilizzando il fatto che l'intensità è proporzionale al modulo quadro del fattore di struttura, si ha:

$$F(\vec{G}_1) = Nf (2 + e^{-i0\pi} + e^{-i0\pi}) = 4Nf$$

$$I_1 \propto |F(\vec{G}_1)|^2 = 16N^2 f^2$$

$$F(\vec{G}_2) = Nf (2 + e^{-i\pi} + e^{-i0\pi}) = 2Nf$$

$$I_2 \propto |F(\vec{G}_2)|^2 = 4N^2 f^2$$

da cui si ha il rapporto $\frac{I_2}{I_1}$ richiesto nel testo dell'esercizio:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{1}{4}$$

Esercizio 18 - Es. 1 Appello I AA 2014/2015

Si abbiano due campioni A e B. Sappiamo che uno dei due ha un reticolo quadrato con parametro reticolare a , l'altro ha un reticolo rettangolare con parametri reticolari b e c ($b < c$) e la sua frazione di impacchettamento è pari al 51%. Entrambi i reticoli hanno una base monoatomica. Le posizioni approssimate dei primi tre anelli di diffrazione per i due campioni sono riportate nella seguente tabella:

| A | B |
|--------|-------|
| 24.2° | 30.0° |
| 34.5° | 46.9° |
| 49.57° | 56.7° |

1. Calcolare esplicitamente i vettori di reticolo reciproco che corrispondono ai primi tre picchi diffrattivi per entrambi i reticoli e identificare il tipo di reticolo di A e di B.
2. Data una radiazione X, con $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$, trovare il valore delle costanti reticolari a, b e c .

Soluzione

1. Per il **reticolo quadrato**, i vettori primitivi di traslazione del reticolo (diretto) sono:

$$\vec{t}_1 = a\hat{x} \quad \vec{t}_2 = a\hat{y}$$

I vettori primitivi di traslazione del reticolo reciproco, definiti da $\vec{t}_i \cdot \vec{g}_j = \delta_{ij}$, sono:

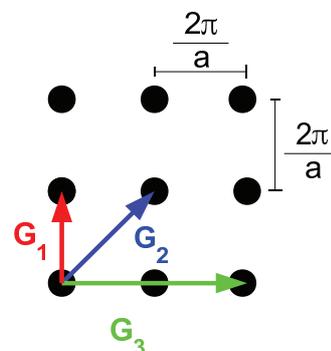
$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x} \quad \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y}$$

I moduli dei tre vettori più corti del reticolo reciproco, che è quadrato, sono (vedi figura):

$$G_1 = \frac{2\pi}{a}$$

$$G_2 = \frac{2\pi}{a}\sqrt{2} = \sqrt{2} G_1$$

$$G_3 = \frac{2\pi}{a}2 = 2 G_1$$



Per il **reticolo rettangolare**, i vettori primitivi di traslazione del reticolo (diretto) sono:

$$\vec{t}_1 = b\hat{x} \quad \vec{t}_2 = c\hat{y}$$

I vettori primitivi di traslazione del reticolo reciproco, definiti da $\vec{t}_i \cdot \vec{g}_j = \delta_{ij}$, sono:

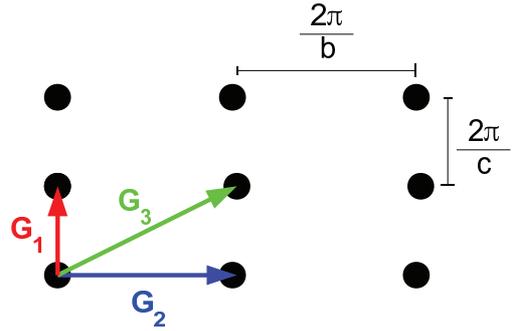
$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{b}\hat{x} \quad \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{c}\hat{y}$$

I moduli dei tre vettori più corti del reticolo reciproco, che è rettangolare, sono (vedi figura):

$$G_1 = \frac{2\pi}{c}$$

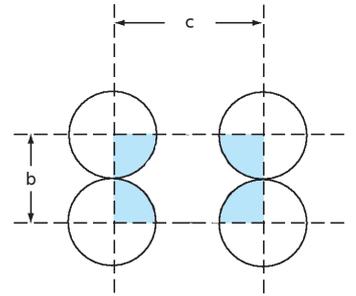
$$G_2 = \frac{2\pi}{b} = \frac{c}{b} G_1$$

$$G_3 = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{b}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{c}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{c}{b}\right)^2 + 1} G_1$$



Il rapporto c/b si può ricavare dalla frazione di impacchettamento, che è pari al rapporto tra la massima area occupata dagli atomi (visti come cerchi di raggio R_{max} sull'area totale della cella primitiva). Poiché $c > b$, il raggio massimo vale: $R_{max} = b/2$

$$p.f. = \frac{\text{massima area occupata dagli atomi}}{\text{area cella primitiva}} = \frac{4 \cdot \frac{1}{4} \pi R_{max}^2}{bc} = \frac{\pi b}{4c} = 0.51$$



dalla quale si ricava il rapporto cercato:

$$\frac{c}{b} = \frac{\pi}{4 \cdot 0.51} = 1.54$$

sostituendo questo rapporto nei moduli otteniamo, per il reticolo rettangolare in questione:

$$G_1 = \frac{2\pi}{c}$$

$$G_2 = \frac{c}{b} G_1 = 1.54 G_1$$

$$G_3 = \sqrt{\left(\frac{c}{b}\right)^2 + 1} G_1 = 1.84 G_1$$

Ora calcoliamo i vettori del reticolo reciproco G_i che fanno picchi diffrattivi attraverso gli angoli sperimentali θ della tabella:

$$G_i = 2k \sin \frac{\theta_i}{2}$$

Per il **campione A** si ha:

$$G_1^A = 2k \sin(24.2^\circ/2) = 0.42 k$$

$$G_2^A = \frac{\sin(34.5^\circ/2)}{\sin(24.2^\circ/2)} = 1.41 G_1$$

$$G_3^A = \frac{\sin(49.57^\circ/2)}{\sin(24.2^\circ/2)} = 2 G_1$$

Per il **campione B** si ha:

$$G_1^B = 2k \sin(30.0^\circ/2) = 0.52 k$$

$$G_2^B = \frac{\sin(46.9^\circ/2)}{\sin(30.0^\circ/2)} = 1.54 G_1$$

$$G_3^B = \frac{\sin(56.7^\circ/2)}{\sin(30.0^\circ/2)} = 1.84 G_1$$

Dal confronto dei valori sperimentali dei due campioni A e B con quelli teorici si conclude che il reticolo del campione A è quadrato e il reticolo del campione B è rettangolare.

2. Sostituendo il modulo del vettore d'onda k usato nell'esperimento $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ nei moduli dei vettori

G_1 per i due campioni, otteniamo le costanti reticolari a e c :

$$G_1^A = 0.42k = 0.42 \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{a} \quad \Rightarrow \quad a = \frac{\lambda}{0.42} = 3.57 \text{ \AA}$$

$$G_a^B = 0.52k = 0.52 \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{c} \quad \Rightarrow \quad c = \frac{\lambda}{0.52} = 2.89 \text{ \AA}$$

infine la costante reticolare b si trova tramite:

$$b = \frac{c}{c/b} = \frac{2.89}{1.54} \text{ \AA} = 1.88 \text{ \AA}$$

Esercizio 19 - Es. 1 Appello II AA 2014/2015

La fluorite (CaF_2) ha una struttura fcc con una base atomica costituita da un atomo di calcio bivalente nell'origine e due atomi di fluoro a $\vec{d}_1 = \frac{a}{4}(111)$ e $\vec{d}_2 = \frac{3a}{4}(111)$, dove a è il lato del cubo. La riflessione al primo ordine della famiglia $\{111\}$ con raggi X di lunghezza d'onda $\lambda = 0.1542$ nm ha luogo ad un angolo $\theta = 28.36^\circ$. Determinare:

1. il fattore di struttura del cristallo studiandone le riflessioni;
2. il parametro reticolare a della cella unitaria cubica;
3. la densità del cristallo, sapendo che la massa di una molecola di CaF_2 è $m = 13 \cdot 10^{-23}$ g.

Si ricorda che le coordinate dei vettori e la famiglia di piani sono fornite nel sistema cubico, ovvero nella terna cartesiana xyz .

Soluzione

1. Indichiamo con \vec{G} il generico vettore del reticolo reciproco dell' fcc :

$$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

dove $(\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3)$ sono i vettori di base del reticolo reciproco dell' fcc . Il fattore di forma $F(\vec{G})$ è:

$$F(\vec{G}) = N \sum_i f_i \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{d}_i) = N \left(f_{Ca} + f_F \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{d}_1) + f_F \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{d}_2) \right)$$

Riscriviamo il vettore \vec{G} nella base xyz :

$$\vec{G} = \frac{2\pi}{a} [h(-1, 1, 1) + k(1, -1, 1) + l(1, 1, -1)] = \frac{2\pi}{a} (-h + k + l, h - k + l, h + k - l)$$

e calcoliamo i prodotti scalari che compaiono nel fattore di forma:

$$\vec{g} \cdot \vec{d}_1 = \frac{a}{4} \frac{2\pi}{a} (1, 1, 1) \cdot (-h + k + l, h - k + l, h + k - l) = \frac{\pi}{2} (h + k + l)$$

$$\vec{g} \cdot \vec{d}_2 = \frac{3a}{4} \frac{2\pi}{a} (1, 1, 1) \cdot (-h + k + l, h - k + l, h + k - l) = \frac{3\pi}{2} (h + k + l)$$

$$\begin{aligned} F(\vec{G}) &= N \left[f_{Ca} + f_F \left(e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} + e^{-i\frac{3\pi}{2}(h+k+l)} \right) \right] \\ &= N \left[f_{Ca} + f_F \left(e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} + e^{+i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} \right) \right] \\ &= N \left[f_{Ca} + 2f_F \cos \left(\frac{\pi}{2}(h+k+l) \right) \right] \end{aligned}$$

Pertanto $F(\vec{G})$ è sempre non nullo e:

$$F(\vec{G}) = \begin{cases} N(f_{Ca} + 2f_F) & \text{se } h + k + l = 4n \\ Nf_{Ca} & \text{se } h + k + l = 2n + 1 \\ N(f_{Ca} - 2f_F) & \text{se } h + k + l = 2(2n + 1) \end{cases}$$

dove n è un intero.

2. Alla famiglia di piani $\{111\}$ corrisponde il vettore \vec{G} di indici (111) nella base dell'*sc*, per cui $\vec{G} = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$ e $|\vec{G}| = \frac{2\pi}{a}\sqrt{3}$

Dalla condizione di diffrazione si ha inoltre $\Delta\vec{k} = \vec{G}$, da cui risulta:

$$|\vec{G}| = 2k \sin(\theta/2) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2)$$

Uguagliando il modulo di \vec{G} si trova:

$$\frac{2\pi}{a}\sqrt{3} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2) \rightarrow a = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\lambda}{\sin(\theta/2)} = 0.545 \text{ nm}$$

3. Il volume della cella cubica (unitaria) è: $a^3 = 1.62 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^{-3}$

Nell'*fcc* ci sono 4 gruppi di CaF_2 ($8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 1 + 3 = 4$ - vertici + facce del cubo), per cui

$$\text{la densità è: } \rho = \frac{4 \cdot m_{\text{CaF}_2}}{a^3} = \frac{4 \cdot 13 \cdot 10^{-23} \text{ g}}{1.62 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^{-3}} = 3.2 \text{ g/cm}^3$$

Esercizio 20 - Es. 1 Esonero I AA 2015/2016

Un cristallo AB_2 ha una struttura cubica semplice con una base atomica costituita da un atomo di tipo A nell'origine e due atomi di tipo B posti in $\vec{d}_1 = \frac{a}{4}(111)$ e in $\vec{d}_2 = -\frac{a}{4}(111)$, dove a è il lato del cubo. La riflessione al primo ordine con raggi X di lunghezza d'onda $\lambda = 0.15$ nm ha luogo ad un angolo $\theta^{(1)} = 30.0^\circ$. Sia il fattore di forma dell'atomo A pari al doppio di quello dell'atomo B ($f_A = 2f_B$).

1. Studiare il fattore di struttura;
2. Determinare il parametro reticolare a ;
3. Trovare l'angolo $\theta^{(2)}$ al quale si osserva la seconda diffrazione specificando a quale vettore del reticolo reciproco è associata.
4. Determinare la densità di massa del cristallo, sapendo che la massa di AB_2 è 100 *uma*.

Soluzione

Punto 1.

$$F(\vec{G}) = N \sum_i f_i \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{d}_i)$$

$$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}(h\hat{x} + k\hat{y} + l\hat{z})$$

$$\vec{G} \cdot \vec{d}_1 = \frac{2\pi}{a}(h\hat{x} + k\hat{y} + l\hat{z}) \cdot \frac{a}{4}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) = \frac{\pi}{2}(h + k + l)$$

$$\vec{G} \cdot \vec{d}_2 = -\frac{\pi}{2}(h + k + l)$$

$$F(\vec{G}) = N \left[f_A + f_B e^{-\frac{\pi}{2}(h+k+l)} + f_B e^{\frac{\pi}{2}(h+k+l)} \right] = N \left[f_A + 2f_B \cos\left(\frac{\pi}{2}(h+k+l)\right) \right] = N f_A \left[1 + \cos\left(\frac{\pi}{2}(h+k+l)\right) \right]$$

$$F(\vec{G}) = \begin{cases} 2Nf_A = 4Nf_B & \text{se } \frac{\pi}{2}(h+k+l) = 2n\pi \rightarrow h+k+l = 4n \\ Nf_A = 2Nf_B & \text{se } \frac{\pi}{2}(h+k+l) = \frac{\pi}{2} + n\pi \rightarrow h+k+l = 2n+1 \\ 0 & \text{se } \frac{\pi}{2}(h+k+l) = \pi + 2n\pi \rightarrow h+k+l = 2(2n+1) \end{cases}$$

dove n è un intero.

Punto 2.

Controlliamo per quali vettori del reticolo reciproco si osservano gli anelli di diffrazione:

$$|\vec{G}_1| = \frac{2\pi}{a}, \quad \vec{G}_1 = \vec{g}_1 = (100), \quad F(\vec{G}_1) = Nf_A \rightarrow \theta^{(1)}$$

$$|\vec{G}_2| = \frac{2\pi}{a}\sqrt{2}, \quad \vec{G}_2 = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 = (110), \quad F(\vec{G}_2) = 0$$

$$|\vec{G}_3| = \frac{2\pi}{a}\sqrt{3}, \quad \vec{G}_3 = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 + \vec{g}_3 = (111), \quad F(\vec{G}_3) = Nf_A \rightarrow \theta^{(2)}$$

In corrispondenza di \vec{G}_1 osserviamo il primo ordine $\theta^{(1)}$, il secondo ordine $\theta^{(2)}$ si osserva per il vettore \vec{G}_3 .

Da \vec{G}_1 e $\theta^{(1)}$ troviamo il valore della costante reticolare:

$$|\vec{G}_1| = 2 k \sin(\theta^{(1)}/2) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta^{(1)}/2)$$

$$\frac{2\pi}{a} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta^{(1)}/2)$$

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta^{(1)}/2)} = \frac{1.5 \text{ \AA}}{2 \sin(15^\circ)} = 2.9 \text{ \AA}$$

Punto 2.

$\theta^{(2)}$ si ricava dal modulo di \vec{G}_3 :

$$|\vec{G}_3| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta^{(2)}/2)$$

$$\frac{2\pi}{a} \sqrt{3} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta^{(2)}/2)$$

$$\theta^{(2)} = 2 \arcsin \left[\frac{\sqrt{3} \lambda}{2 a} \right] = 53.2^\circ$$

Punto 3.

Nella cella cubica del reticolo *sc* è contenuto un solo nodo reticolare, per cui:

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{m_{AB_2}}{a^3} = \frac{100 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{(2.9 \cdot 10^{-10})^3 \text{ m}^3} = 6.85 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 = 6.85 \text{ g/cm}^3$$

Esercizio 21 - Es. 1 Appello I AA 2015/2016

Si abbia un campione con reticolo rettangolare di parametri reticolari b e c ($b < c$) e base monoatomica. La frazione di impacchettamento del reticolo è pari al 51%. È noto inoltre che per una radiazione X di lunghezza d'onda $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$ la posizione approssimata del primo anello di diffrazione del campione è $\Theta^{(1)} = 30.0^\circ$.

1. Calcolare i moduli dei tre vettori $\vec{G}_1, \vec{G}_2, \vec{G}_3$ di reticolo reciproco più corti.
2. Trovare la posizione del secondo e del terzo anello di diffrazione nell'esperimento con $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$.
3. Trovare il valore delle costanti reticolari b e c .

Soluzione esercizio 1

1. Per il **reticolo rettangolare**, i vettori primitivi di traslazione del reticolo (diretto) sono:

$$\vec{t}_1 = b\hat{x} \quad \vec{t}_2 = c\hat{y}$$

I vettori primitivi di traslazione del reticolo reciproco, definiti da $\vec{t}_i \cdot \vec{g}_j = \delta_{ij}$, sono:

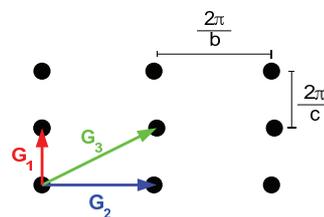
$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{b}\hat{x} \quad \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{c}\hat{y}$$

I moduli dei tre vettori più corti del reticolo reciproco, che è rettangolare, sono (vedi figura):

$$G_1 = |\vec{g}_1| = \frac{2\pi}{b}$$

$$G_2 = |\vec{g}_2| = \frac{2\pi}{c} = \frac{c}{b} G_1$$

$$G_3 = |\vec{g}_1 + \vec{g}_2| = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{b}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{c}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{c}{b}\right)^2 + 1} G_1$$



Il rapporto c/b si può ricavare dalla frazione di impacchettamento, che è pari al rapporto tra la massima area occupata dagli atomi (visti come cerchi di raggio R_{max} sull'area totale della cella primitiva). Poiché $c > b$, il raggio massimo vale: $R_{max} = b/2$

$$p.f. = \frac{\text{massima area occupata dagli atomi}}{\text{area cella primitiva}} = \frac{4 \cdot \frac{1}{4} \pi R_{max}^2}{bc} = \frac{\pi b}{4c} = 0.51$$

dalla quale si ricava il rapporto cercato:

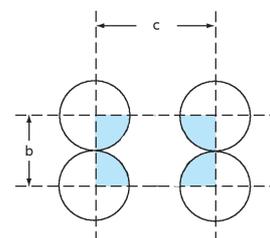
$$\frac{c}{b} = \frac{\pi}{4 \cdot 0.51} = 1.54$$

sostituendo questo rapporto nei moduli otteniamo, per il reticolo rettangolare in questione:

$$G_1 = \frac{2\pi}{b}$$

$$G_2 = \frac{c}{b} G_1 = 1.54 G_1$$

$$G_3 = \sqrt{\left(\frac{c}{b}\right)^2 + 1} G_1 = 1.84 G_1$$



Il modulo G_1 si può ricavare dall'angolo di scattering $\Theta^{(1)}$, ovvero la posizione del primo anello di diffrazione trovata facendo l'esperimento con $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$, quindi i moduli dei vettori sono:

$$G_1 = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(30^\circ/2) = 2.17 \text{ \AA}^{-1} \quad G_2 = 3.34 \text{ \AA}^{-1} \quad G_3 = 3.99 \text{ \AA}^{-1}$$

2. Con la legge di Laue possiamo calcolare gli angoli del secondo e terzo anello di diffrazione, $\Theta^{(2)}$ e $\Theta^{(3)}$:

$$G_2 = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\Theta^{(2)}/2) \quad \Longrightarrow \quad \Theta^{(2)} = 2 \arcsin\left(\frac{\lambda G_2}{4\pi}\right) = 46.99^\circ$$

$$G_3 = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\Theta^{(3)}/2) \quad \Longrightarrow \quad \Theta^{(3)} = 2 \arcsin\left(\frac{\lambda G_3}{4\pi}\right) = 56.88^\circ$$

3. Il valore della costante reticolare c si può ricavare dal modulo del vettore G_1 :

$$G_1 = \frac{2\pi}{c} \quad \Longrightarrow \quad c = \frac{2\pi}{2.17 \text{ \AA}^{-1}} = 2.90 \text{ \AA}$$

mentre la costante reticolare b si trova tramite la *p.f.*:

$$b = \frac{c}{c/b} = \frac{2.89}{1.54} \text{ \AA} = 1.88 \text{ \AA}$$

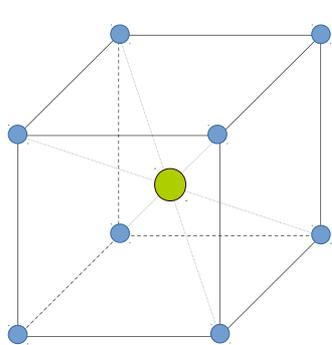
Esercizio 22 - Es. 1 Appello II AA 2015/2016

Un cristallo AB ha reticolo cubico semplice con costante reticolare $a = 1.8 \text{ \AA}$. La base del reticolo è biatomica, l'atomo A è indicato dal vettore $\vec{d}_A = 0$ e l'atomo B dal vettore $\vec{d}_B = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$.

1. Scrivere il fattore di struttura del cristallo.
2. Trovare gli angoli ai quali si osservano i primi 4 picchi di diffrazione se la lunghezza d'onda della radiazione incidente è $\lambda = 1.2 \text{ \AA}$.
3. Calcolare l'intensità dei primi 4 picchi di diffrazione.

Soluzione

Punto 1.



Reticolo diretto

$$\begin{cases} \vec{t}_1 = a\hat{x} \\ \vec{t}_2 = a\hat{y} \\ \vec{t}_3 = a\hat{z} \end{cases}$$

+ base atomica

$$\begin{cases} \vec{d}_A = (0, 0, 0) \\ \vec{d}_B = \frac{a}{2}(1, 1, 1) \end{cases}$$

Reticolo reciproco

$$\begin{cases} \vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x} \\ \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y} \\ \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{z} \end{cases}$$

generico vettore reciproco :

$$\vec{G} = \vec{G}_{hkl} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

$$F(\vec{G}) = \sum_n N f_n \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{d}_n) = N (f_A + f_B e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_B})$$

$$\vec{G} \cdot \vec{d}_B = \frac{2\pi}{a}(h\hat{x} + k\hat{y} + l\hat{z}) \cdot \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) = \pi(h + k + l)$$

$$F(\vec{G}) = N (f_A + f_B e^{-i\pi(h+k+l)})$$

Punto 2.

$F(\vec{G}) \neq 0$ sempre, quindi le prime quattro diffrazioni si osservano per i quattro vettori di reticolo reciproco \vec{G}_i più corti:

$$\vec{G}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x} = (100)$$

$$G_1 = \frac{2\pi}{a}$$

$$\vec{G}_2 = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 = (110)$$

$$G_2 = \frac{2\pi}{a}\sqrt{2}$$

$$\vec{G}_3 = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 + \vec{g}_3 = (111)$$

$$G_3 = \frac{2\pi}{a}\sqrt{3}$$

$$\vec{G}_4 = 2\vec{g}_1 = (200)$$

$$G_4 = \frac{2\pi}{a} 2$$

Con la relazione di scattering legghiamo il modulo di questi vettori agli angoli a cui si osservano gli anelli:

$$|\vec{G}_i| = G_i = 2k \sin(\theta_i/2) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta_i/2) \quad \rightarrow \quad \theta_i = 2 \arcsin\left(\frac{\lambda G_i}{4\pi}\right)$$

Si trovano dunque i seguenti angoli per i primi quattro ordini:

$$\theta_1 = 2 \arcsin \left(\frac{2\pi\lambda}{4\pi a} \right) = 2 \arcsin \left(\frac{\lambda}{2a} \right) = 38.9^\circ$$

$$\theta_2 = 2 \arcsin \left(\frac{\lambda}{\sqrt{2}a} \right) = 56.3^\circ$$

$$\theta_3 = 2 \arcsin \left(\frac{\sqrt{3}\lambda}{2a} \right) = 70.5^\circ$$

$$\theta_4 = 2 \arcsin \left(\frac{\lambda}{a} \right) = 83.6^\circ$$

Punto 3.

Le intensità dei primi quattro ordini sono:

$$I_1 = |F(\vec{G}_1)|^2 = |F(\vec{G}_{100})|^2 = |N(f_A + f_B e^{-i\pi})|^2 = N^2(f_A - f_B)^2$$

$$I_2 = |F(\vec{G}_2)|^2 = |F(\vec{G}_{110})|^2 = |N(f_A + f_B e^{-i2\pi})|^2 = N^2(f_A + f_B)^2$$

$$I_3 = |F(\vec{G}_3)|^2 = |F(\vec{G}_{111})|^2 = |N(f_A + f_B e^{-i3\pi})|^2 = N^2(f_A - f_B)^2$$

$$I_4 = |F(\vec{G}_4)|^2 = |F(\vec{G}_{200})|^2 = |N(f_A + f_B e^{-i2\pi})|^2 = N^2(f_A + f_B)^2$$