

# Difusão de raios-X e redes periódicas: noções elementares

Lições de Física da Matéria Condensada

J. M. B. Lopes dos Santos\*

1 de Outubro de 2021

Departamento de Física e Astronomia,  
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto  
4169-007 Porto

Um introdução elementar à ordem cristalina e sua relação com a difração de Raios X.

## 1 Fator de estrutura

Difusão elástica de radiação por alvo com *poder difusor*  $\rho(\mathbf{r})$ . No caso de Raios-X,  $\rho(\mathbf{r})$  é a densidade de carga eletrónica; para difusão elástica de neutrões é a densidade de matéria nuclear.

Radiação incidente com vetor de onda  $\mathbf{k}_{in}$  e difundida na direção de  $\mathbf{k}_{out}$ ;  $\mathbf{q} := \mathbf{k}_{out} - \mathbf{k}_{in}$ . O sinal difundido no ponto  $\mathbf{r}$  da amostra tem uma diferença de fase no infinito — relativamente a um ponto de referência do alvo,  $O$ :

$$\Delta\phi = k_{in}\Delta s_1 + k_{out}\Delta s_2 = \mathbf{k}_{in} \cdot \mathbf{r} - \mathbf{k}_{out} \cdot \mathbf{r}$$

A contribuição do elemento de volume à volta de  $\mathbf{r}$  é

$$d^3r \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_{in} \cdot \mathbf{r} - i\mathbf{k}_{out} \cdot \mathbf{r}};$$

somando sobre todos os centros difusores da amostra, a amplitude na direção de  $\mathbf{k}_{out}$  é

$$\psi = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}_{out} - \mathbf{k}_{in}) \cdot \mathbf{r}},$$

e a intensidade

$$I(\mathbf{q}) \propto \left\| \int d^3r \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \right\|^2$$

---

\*jlsantos@fc.up.pt

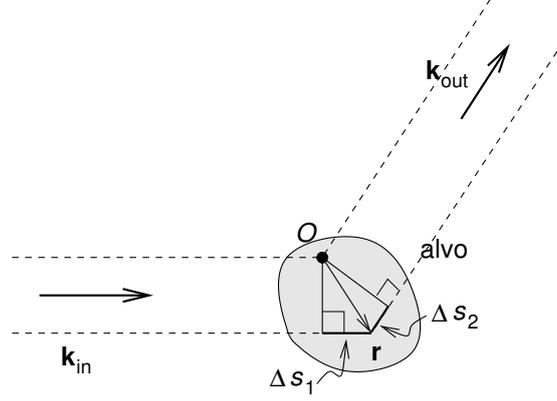


Figura 1: Geometria de difusão elástica de Fraunhofer

ou

$$I(\mathbf{q}) = I_0 \|\tilde{\rho}(\mathbf{q})\|^2 \quad (1)$$

em que  $\tilde{\rho}(\mathbf{q})$  é a transformada de Fourier da densidade difusora:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{q}) = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (2)$$

Para difusão elástica de radiação,  $|\mathbf{k}_{in}| = |\mathbf{k}_{out}| = k$ , o módulo do vetor  $\mathbf{q}$  determina o ângulo de difusão da radiação,

$$q = 2k \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3)$$

A radiação coletada num cone de abertura  $\theta$  tem vetor de difusão  $\mathbf{q}$  com o módulo dado pela eq.(3).

## 2 Função de correlação de pares

$$\frac{I(\mathbf{q})}{I_0} = \|\tilde{\rho}(\mathbf{q})\|^2 = \int d^3r d^3r' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}$$

Em geral é necessário fazer uma média temporal ou sobre desordem na amostra;

$$\frac{I(\mathbf{q})}{I_0} = \|\tilde{\rho}(\mathbf{q})\|^2 = \int d^3r d^3r' \langle \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \rangle e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}$$

A difusão mede a função de correlação densidade densidade. Para um volume infinitesimal  $\rho(\mathbf{r})d^3r$  é zero ou 1, pelo que pode ser interpretado como a probabilidade de encontrar uma partícula em  $\mathbf{r}$ . Assim,

$$d^3r d^3r' \langle \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \rangle$$

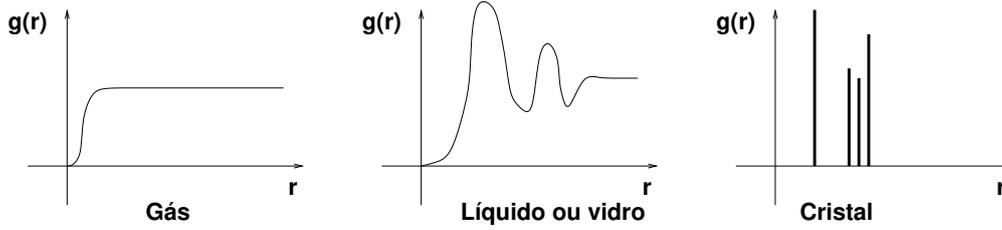


Figura 2: Correlação de pares para diferentes tipos de materiais.

é a probabilidade de encontrar uma partícula em  $d^3r$  e outra em  $d^3r'$ . Pondo

$$\langle \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \rangle = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho_0 g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

a função  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  é a densidade de probabilidade de encontrar uma partícula em  $\mathbf{r}'$  *dado* que existe uma em  $\mathbf{r}$ .

- Gás;  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \sim \text{constante}$ , à parte efeito de volume excluído: partículas mais próximas têm que estar à distância de um diâmetro atômico.
- Líquido ou vidro:  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ , correlações a curta distância; ambiente local tem alguma ordem; em geral vemos picos correspondente a distâncias preferidas para as primeiras camadas de vizinho. Mas com  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$ ,  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \rho_0$  para material homogêneo.
- Sólido cristalino: ordem de longo alcance;  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  é um conjunto de picos  $\delta$  de Dirac para o valores  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$  que correspondem a distâncias inter-atômicas no cristal.

No caso de materiais desordenados como líquidos ou gases,

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

$$\begin{aligned} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \langle \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \rangle e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} &= \rho_0 \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \\ &= \rho_0 V \int d^3\mathbf{r} g(r) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \end{aligned}$$

Usando como eixo  $zz$  a direção de  $\mathbf{q}$

$$\begin{aligned} \frac{I(\mathbf{q})}{I_0} &= \rho_0 V \int \sin\theta d\theta dr r^2 \int dg(r) e^{-iqr \cos\theta} = \\ &= N \int_0^\infty dr r^2 g(r) \int_{-1}^{+1} dt e^{-iqrt} \quad (t = \cos\theta) \\ &= \frac{N}{q} \int_0^\infty dr g(r) r \sin(qr) \end{aligned}$$

e a intensidade difundida depende apenas do módulo de  $\mathbf{q}$ , isto é do ângulo entre  $\mathbf{k}_{out}$  e  $\mathbf{k}_{in}$ ; a intensidade é uniforme em *anéis* à volta do eixo da radiação incidente.

### 3 Ordem cristalina

#### 3.1 Difração de cristal 1D

Investigamos agora a difração por estruturas ordenadas, com uma repetição periódica de centros difusores. Começamos pelo caso mais simples, um conjunto de centros difusores dispostos a iguais distâncias ao longo de uma linha (rede de difração):

$$A_N = A \sum_n e^{-i(\mathbf{k}_{out} - \mathbf{k}_{in}) \cdot \mathbf{R}_n} \quad \mathbf{R}_n = n\mathbf{a}$$

Em termos da componente do vetor de difusão paralela à rede,  $q_{\parallel} = \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}/a$

$$A_N = \sum_{n=0}^{N-1} e^{-inq_{\parallel}a}$$

que é uma série geométrica,

$$A_N = \frac{1 - e^{-iNq_{\parallel}a}}{1 - e^{-iq_{\parallel}a}} = e^{-iq_{\parallel}a(N-1)/2} \frac{\sin(Nq_{\parallel}a/2)}{\sin(q_{\parallel}a/2)}$$

o que nos permite escrever para a dependência da intensidade difundida em função de  $\mathbf{q}$

$$I(\mathbf{q}) = I_0 |S_N(\mathbf{q})|^2$$

em que  $I_0$  é a intensidade de um só centro difusor e

$$|S_N(\mathbf{q})|^2 = \frac{\sin^2(Nq_{\parallel}a/2)}{\sin^2(q_{\parallel}a/2)} \quad (4)$$

$S_N(\mathbf{q})$  é o *fator de estrutura* da rede.

**Máximos de intensidade** ocorrem quando dois centros consecutivos interferem construtivamente; a igualdade das distâncias implica então que *todos* os centros difundem em fase; esta condição corresponde a anulamento do denominador de  $S_N$ ; o numerador também se anula, mas vemos da dedução que, nesse caso, todos os termos da soma de  $S_N$  valem 1 e  $|S_N(\mathbf{q})|^2 = N^2$  :

$$q_{\parallel}a = 2m\pi \quad (m, \text{inteiro})$$

**Largura dos picos** O numerador anula-se para  $Nq_{\parallel}a/2 = n\pi$ , ou seja,

$$q_{\parallel} = n \frac{2\pi}{L} \quad L = Na$$

Note-se a existência de duas escalas muito distintas para  $q_{\parallel}$  : os máximos de intensidade estão separados por  $2\pi/a$  em que  $a$  é a distância entre pontos sucessivos; os zeros de intensidade estão separados de um valor muito inferior,  $2\pi/L$  em que

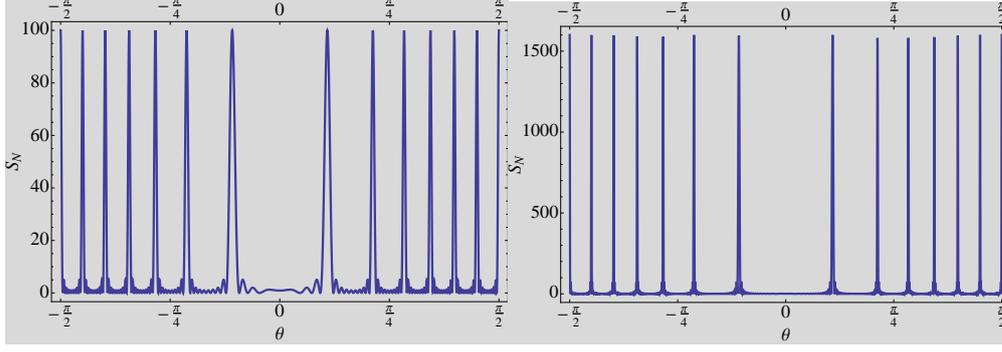


Figura 3: Intensidade difratada de redes 1D, com  $N_d = 10$  e  $N_d = 40$  centros difusores. Note-se que a intensidade se concentra no conjunto de picos de Bragg correspondente aos máximos de interferência.

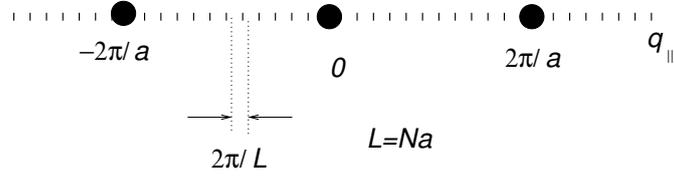


Figura 4: Os picos de intensidade ocorrem para  $q_{\parallel} = 2m\pi/a$ ; para  $q_{\parallel} = 2n\pi/L$ ,  $L = Na$ , temos zeros de intensidade (anulamento do numerador da eq. (4) excepto quando o valor coincide com o de um dos máximos ( $n = mN$ ) caso em que a intensidade difundida é da ordem de  $N^2$ .

$L = Na$  e  $N$  é o número de centros difusores. Em particular, há zeros de intensidade à volta de uma máximo  $q_m = 2m\pi/a$  em  $q_m \pm \Delta q$ , em que

$$\Delta q = \frac{2\pi}{L}.$$

Podemos pois estimar a “largura” dos picos em  $\Delta q \sim \mathcal{O}(1/N)$ .

**Intensidade longe de pico** se repararmos na expressão de  $S_N(q)$  vemos que os picos ocorrem quando o denominador se anula. Quando o denominador é em módulo  $\sim \mathcal{O}(1)$  (longe da condição de pico) o numerador também é da mesma ordem, o que significa uma intensidade  $|S_N(\mathbf{q})|^2 \sim \mathcal{O}(1)$ .

Em conclusão, a difração em direcções de interferência construtiva é muito intensa ( $I \sim N^2 \times$ intensidade de uma fonte); se esta condição de interferência não for verificada a intensidade é da ordem de grandeza da de uma única fonte; a largura dos picos de intensidade máxima é inversamente proporcional ao tamanho da rede,  $N$ .

## 3.2 Cristal 3D: periodicidade

### 3.2.1 Periodicidade cristalina

A propriedade fundamental de um cristal é a *periodicidade*. Um cristal pode ser obtido repetindo periodicamente uma dada estrutura. Isto significa que uma propriedade como a densidade de carga ou a densidade de elétrons deve ser uma função periódica:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}).$$

Isto pode ser formulado como uma simetria do cristal: o cristal é invariante sob uma translação do vetor  $\mathbf{R}$ . Com efeito, tomemos um cristal com uma propriedade (escalar) no ponto  $\mathbf{r}$  dada por  $\rho(\mathbf{r})$ ; se deslocarmos o cristal de  $\mathbf{R}$ , transformando o ponto  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}$ , o cristal deslocado terá no ponto  $\mathbf{r}$  a mesma densidade que o anterior tinha em  $\mathbf{r} - \mathbf{R}$ :

$$\rho'(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}).$$

Mas, se o cristal é *invariante*,  $\rho' = \rho$ , e

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}).$$

Mas quais são as translações de simetria de um cristal?

É óbvio que se  $\mathbf{R}_1$  e  $\mathbf{R}_2$  são simetrias de translação,  $\mathbf{R}_{n_1, n_2} = n_1\mathbf{R}_1 + n_2\mathbf{R}_2$ , com  $n_1, n_2 \in \mathbb{Z}$ , também é, pois pode ser composta de  $n_1$  translações por  $\mathbf{R}_1$  e  $n_2$  por  $\mathbf{R}_2$ . Se  $n_i < 0$  estamos a transladar de  $-\mathbf{R}_i$  a operação inversa da translação por  $\mathbf{R}_i$ .

A simetria de translação mais geral em 3D tem a forma

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}. \quad (5)$$

em que  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$ , são vetores linearmente independentes.

**Rede de Bravais** O conjunto de pontos de coordenadas  $\mathbf{R}$  da eq. (5) designa-se por *Rede de Bravais*. A rede de Bravais é o objeto mais simples que tem como simetria todas as translações  $\mathbf{R}$ ; cada translação aplica um ponto da rede noutro ponto equivalente.

**Vetores Primitivos** Os vetores  $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$  formam uma *base de vetores primitivos* da rede de Bravais e definem três translações com as quais se podem compor todas as operações de simetria de translação da rede. Esta base não é única; na figura 5 vemos duas escolhas possíveis. Como

$$\mathbf{a}_1 = \mathbf{b}_1 - 2\mathbf{b}_2$$

$$\mathbf{a}_2 = \mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2$$

as translações  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  podem ser construídas a partir  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  e vice versa

$$\mathbf{b}_1 = 2\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1$$

$$\mathbf{b}_2 = \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1;$$

Qualquer translação que se possam realizar com as translações  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$ , pode igualmente realizar-se a partir de  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  e vice-versa.

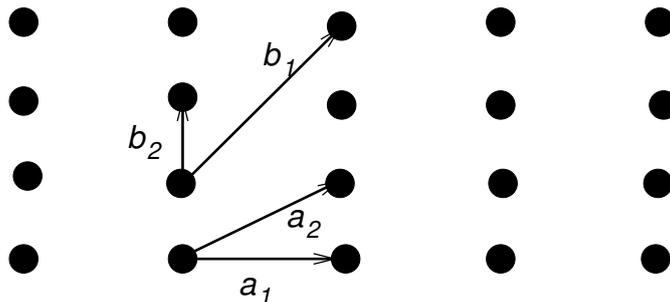


Figura 5: Duas escolhas possíveis de vetores de base para a mesma rede

**Célula Unitária** Um volume que por translações de Rede de Bravais preenche todo o espaço sem sobreposições ou vazios, chama-se uma célula unitária primitiva. Há muitas escolhas possíveis para uma célula unitária primitiva. Por exemplo, dada uma base de vetores primitivos  $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$ , o domínio

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} \quad x, y, z \in [0, 1[$$

constitui uma célula primitiva. Com efeito, qualquer ponto de coordenadas

$$\mathbf{R} = X\mathbf{a} + Y\mathbf{b} + Z\mathbf{c},$$

se pode obter de  $\mathbf{r}$  por uma translação da rede de Bravais,

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= (n+x)\mathbf{a} + (m+y)\mathbf{b} + (p+z)\mathbf{c} \\ &= \mathbf{r} + n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + p\mathbf{c} \quad n, m, p \in \mathbb{Z} \end{aligned}$$

em que  $n$  é o maior inteiro menor que  $X$ ,  $m$  o maior inteiro menor que  $Y$  e  $p$  o maior inteiro menor que  $Z$ .

**Célula de Wigner Seitz** é uma célula unitária independente dos vetores primitivos escolhidos, e tem a mesma simetria que a rede de Bravais. É definida como o conjunto de pontos que estão a menor distância de um ponto da rede de Bravais do que de qualquer outro.

**Volume da célula unitária** qualquer das definições de célula unitária implica que existe um ponto da rede por célula unitária; isso é especialmente claro no caso da célula de Wigner-Seitz, que contém no seu interior um nodo da rede de Bravais. Na definição da célula convencional, podemos associar ao ponto  $\mathbf{R}$  da rede a célula

$$\mathbf{r} = \mathbf{R} + x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} \quad x, y, z \in [0, 1[$$

Sendo assim, o volume total de uma rede com  $N$  pontos é  $Nv_c$  em que  $v_c$  é o volume da célula unitária; o volume da célula unitária é o mesmo qualquer que seja a escolha que façamos para a sua geometria. Uma vez que a célula unitária convencional é um paralelepípedo com lados  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}$

$$v_c = |\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})|.$$

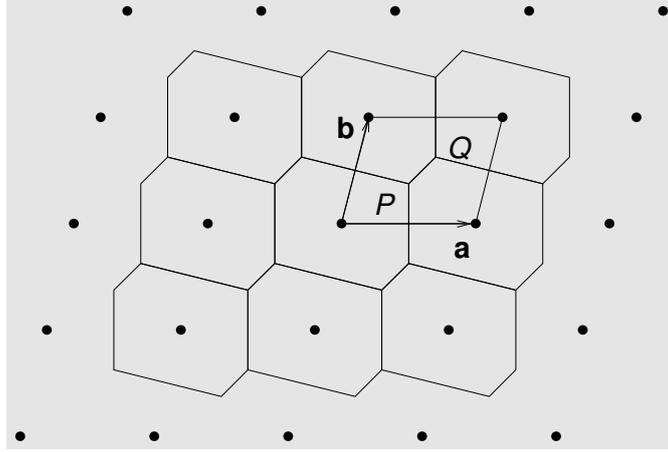


Figura 6: Célula convencional e célula de Wigner-Seitz em 2D

### A Célula de Wigner- Seitz em 2D

Em 2D, a célula unitária convencional para vetores primitivos  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  é o conjunto de pontos

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} \quad x, y \in [0, 1[$$

Se escolhermos os vetores de base de modo que os pontos  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  são os primeiros e, eventualmente, segundos vizinhos da origem, podemos facilmente identificar dois vértices da célula de Wigner-Seitz na célula unitária convencional—ver figura 6; cada lado da célula de Wigner-Seitz é o lugar geométrico de pontos equidistantes de dois pontos da rede; logo, os vértices são equidistantes de *três* nodos da rede. O ponto  $P$  é equidistante da origem de  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  e o ponto  $Q$  de  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  e  $\mathbf{a} + \mathbf{b}$ . Destas condições tiramos:

para  $P$ :

$$|x\mathbf{a} + y\mathbf{b}|^2 = |(x-1)\mathbf{a} + y\mathbf{b}|^2 = |x\mathbf{a} + (y-1)\mathbf{b}|^2$$

o que dá

$$\begin{aligned} (-2x+1)(\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}) - 2y(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) &= 0 \\ -2x(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) + (-2y+1)(\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}) &= 0 \end{aligned}$$

cuja solução é

$$\begin{aligned} x_P &= \frac{1}{2} \frac{(\mathbf{a} \cdot \mathbf{a})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}) - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{b})}{(\mathbf{a} \cdot \mathbf{a})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}) - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})^2} \\ y_P &= \frac{1}{2} \frac{(\mathbf{a} \cdot \mathbf{a})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}) - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})(\mathbf{a} \cdot \mathbf{a})}{(\mathbf{a} \cdot \mathbf{a})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}) - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})^2} \end{aligned}$$

Podemos resolver para do mesmo modo obtendo,

$$|(x-1)\mathbf{a} + (y-1)\mathbf{b}|^2 = |(x-1)\mathbf{a} + y\mathbf{b}|^2 = |x\mathbf{a} + (y-1)\mathbf{b}|^2$$

ou seja

$$\begin{aligned} 2x(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) + 2y(\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}) - (\mathbf{b} \cdot \mathbf{b} - 2\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) &= 0 \\ 2x(\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}) + 2y(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{a} - 2\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) &= 0 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} x_Q &= \frac{1}{2} \frac{(\mathbf{a} \cdot \mathbf{a})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}) - \delta(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) [(\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}) - 2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})]}{(\mathbf{a} \cdot \mathbf{a})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}) - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})^2} \\ y_Q &= \frac{1}{2} \frac{(\mathbf{a} \cdot \mathbf{a})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}) - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) [(\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}) - 2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})]}{(\mathbf{a} \cdot \mathbf{a})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}) - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})^2} \end{aligned}$$

Uma vez determinadas estas coordenadas podemos construir a célula de Wigner-Seitz, determinando os restantes vértices por de translações da rede de  $P$  e  $Q$ .

### 3.3 Fator de estrutura de um cristal

A transformada de Fourier de uma função com a periodicidade de uma rede de Bravais pode escrever-se como uma soma de integrais a cada célula unitária

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}(\mathbf{q}) &= \int d^3r \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = \sum_{\mathbf{R}} \int_{uc} d^3r \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} \\ &= \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \int_{uc} d^3r \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\end{aligned}$$

O integral é manifestamente independente de  $\mathbf{R}$ , pelo que

$$\tilde{\rho}(\mathbf{q}) = F(\mathbf{q})S(\mathbf{q}),$$

em que

$$\begin{aligned}F(\mathbf{q}) &= \int_{uc} d^3r \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \\ S(\mathbf{q}) &= \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}.\end{aligned}$$

são o *fator de forma* e *fator de estrutura*, respetivamente.

Repare-se que o fator de estrutura é determinado exclusivamente pela geometria da rede de Bravais. O fator de forma depende do “conteúdo” da célula unitária.

### 3.4 Rede recíproca

#### 3.4.1 Picos de Bragg

Um máximo de intensidade no fator de estrutura ( $|S(\mathbf{q})|^2 = N^2$ ) ocorrem sempre que o vetor de *scattering* satisfizer

$$e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} = 1, \quad \text{para qualquer } \mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$$

A *rede recíproca* (ou *dual*) da uma rede de Bravais  $\mathcal{L} := \{\mathbf{R} : \mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3\}$  é o conjunto de pontos definidos por esta condição

$$\mathcal{L}^* = \{\mathbf{G} : e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1\}$$

A base dual é definida por

$$\mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (6)$$

Se conhecermos as componentes dos vetores  $\mathbf{a}_j$  em qualquer base, estas equações constituem um sistema de  $D$  equações lineares ( $j = 1, \dots, D$ ) para as  $D$  componentes de  $\mathbf{a}_i^*$ . Não é difícil ver que o conjunto de vetores  $\mathbf{G} \in \mathcal{L}^*$  constitui uma rede de Bravais com vetores primitivos  $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$ .

Dado um vetor qualquer  $\mathbf{k}$ , podemos usar a base dual para o exprimir  $\mathbf{k} = k_1\mathbf{a}_1^* + k_2\mathbf{a}_2^* + k_3\mathbf{a}_3^*$ ; então, usando a definição de base dual

$$\begin{aligned} k \cdot \mathbf{R} &= (k_1\mathbf{a}_1^* + k_2\mathbf{a}_2^* + k_3\mathbf{a}_3^*) \cdot (n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3) \\ &= 2\pi(k_1n_1 + k_2n_2 + k_3n_3) \end{aligned}$$

Para que esta expressão seja um  $2\pi \times$  inteiro *para quaisquer valores inteiros de  $n_1, n_2, n_3$*  —para qualquer  $\mathbf{R}$  da rede de Bravais—,  $k_1, k_2$  e  $k_3$  têm de ser inteiros. Ou seja, a rede recíproca é uma rede de Bravais com vetores primitivos dados pela base dual  $\{\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*\}$ .

Quando  $\mathbf{q}$  é um vetor da rede recíproca, todas as células unitárias do cristal interferem construtivamente. Quando isso não acontece as fases ficam uniformemente distribuídas entre 0 e  $2\pi$  e  $S(\mathbf{q}) \sim O(1)$ . O resultado é que um cristal só difunde radiação para ângulos tais que o vetor de difusão coincida com um dos vetores da rede recíproca. A radiação difundida concentra-se num conjunto discreto de picos de Bragg onde a intensidade é da ordem de  $N^2$ .

## 3.5 Exemplos de Redes recíprocas

### 3.5.1 Rede recíproca 1D

Só existe uma rede de Bravais a 1D

$$\mathcal{L} := \{\mathbf{R} : \mathbf{R} = na\hat{\mathbf{i}}\}$$

A base da rede recíproca é

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{i}}$$

ou seja, é uma rede 1D de parâmetro de rede  $2\pi/a$

$$\mathcal{L}^* := \left\{ \mathbf{R} : \mathbf{R} = n\frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{i}} \right\}$$

Como vimos atrás a condição de máximo de uma rede de difração era, efetivamente, equivalente a  $\mathbf{q}_{\parallel}$  ser um vetor da rede recíproca.

### 3.5.2 Rede quadrada ou retangular

Podemos tomar como vetores de base  $a\hat{\mathbf{i}}$ , e  $b\hat{\mathbf{j}}$  ( $a = b$ , para a rede quadrada).

$$\mathcal{L} := \{\mathbf{R} : \mathbf{R} = n_1a\hat{\mathbf{i}} + n_2b\hat{\mathbf{j}}\}$$

A escolha da base dual é óbvia

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1^* &= \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{i}} \\ \mathbf{a}_2^* &= \frac{2\pi}{b}\hat{\mathbf{j}} \end{aligned}$$

A rede recíproca é uma rede retangular de lado  $2\pi/b$  e  $2\pi/a$  (note-se que o lado maior da rede recíproca é na direção do lado menor da rede original).

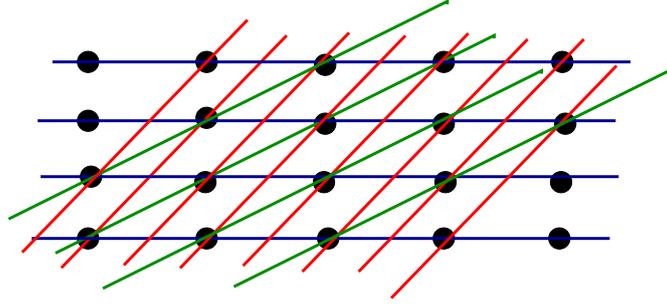


Figura 7: Planos de uma rede de Bravais.

### 3.5.3 Rede 3D

Em 3D existe uma construção explícita da base dual dada pelas seguintes expressões, desde que  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  constituam uma triêdo direito ( $\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = v_c > 0$ ):

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1^* &= \frac{2\pi}{v_c}(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \\ \mathbf{a}_2^* &= \frac{2\pi}{v_c}(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \\ \mathbf{a}_3^* &= \frac{2\pi}{v_c}(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)\end{aligned}$$

Se tomarmos o produto escalar de  $\mathbf{a}_1^*$  com os vetores primitivos da rede original vemos que

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_1^* = \frac{2\pi}{v_c} \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = 2\pi$$

porque  $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$  é o volume da célula unitária; para os outros dois vetores obtemos

$$\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_1^* = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_1^*$$

pois  $\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$  é ortogonal a  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$ . As restantes relações da definição de base dual—Eq. (6)—provam-se de modo semelhante.

### 3.5.4 Condição de Bragg

A condição de uma pico de Bragg exprime-se muito facilmente como

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_{out} - \mathbf{k}_{in} = \mathbf{G} \in \mathcal{L}^*$$

Bragg, no entanto, formulou-a em termos de reflexões em conjunto de planos atômicos; estas duas definições são equivalentes, como vamos ver.

**Planos atômicos** Quaisquer três pontos de uma rede de Bravais não colineares definem um plano com um número infinito de nodos. Tomando um dos pontos como origem, os vetores de posição dos outros dois pontos  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$  são translações da rede. Isso implica que existem nodos da rede em qualquer posição da forma

$$\mathbf{r} = n_1\mathbf{r}_1 + n_2\mathbf{r}_2 \quad n_1, n_2 \in \mathbb{Z},$$

todos no mesmo plano. Qualquer nodo da rede de Bravais fora deste plano pertence a um plano idêntico, paralelo ao primeiro—todos os nodos de uma rede de Bravais são equivalentes. Assim, uma rede de Bravais pode sempre ser vista como uma coleção de planos atômicos paralelos, que podem ser escolhidos de uma infinidade de maneiras; quanto menos pontos por unidade de área tiverem os planos, mais próximos estão uns dos outros: o volume por ponto da célula unitária é o mesmo para qualquer coleção de planos e é dado por

$$v_c = a_c \times d$$

em que  $a_c$  é a área por nodo num plano e  $d$  a distância entre planos.

**Os vetores da rede recíproca e os planos da rede.** Os vetores da rede recíproca definem direções normais aos planos da rede.

Consideremos uma onda plana com  $\mathbf{k} = \mathbf{G}$ , um vetor da rede recíproca:

$$\psi = e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

Os planos de fase constante são normais a  $\mathbf{G}$ ; mas, por outro lado, sabemos que em todos os pontos da rede de Bravais  $\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_n) = 1$  ou

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_n = 2m\pi. \quad m \in \mathbb{Z}$$

Cada valor fixo de  $m$  define:

**a)** um conjunto de pontos da rede que têm a mesma fase—um plano atômico normal a  $\mathbf{G}$ ;

**ou**

**b)** um plano vazio (sem nodos da rede), nos casos em que a diferença de fase entre planos sucessivos é, é módulo superior a  $2\pi$ —  $\pm 4\pi$ ,  $\pm 6\pi$  etc.

No caso **b)** podemos escolher um vetor  $\mathbf{k}$ , com a mesma direção de  $\mathbf{G}$ , mas com módulo tal que a variação de fase entre dois planos consecutivos da rede de Bravais seja  $\pm 2\pi$ . Esse vetor tem módulo

$$k = \frac{2\pi}{d}$$

em que  $d$  é a distância entre planos sucessivos e é *um vetor da rede recíproca*, pois claramente

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = 2m\pi \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

e  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) = 1$  para qualquer  $\mathbf{R}$  da rede de Bravais. É o *menor* vetor da rede recíproca na direção de  $\mathbf{G}$ . Em resumo:

- Os vetores da rede recíproca definem direções ortogonais aos planos da rede de Bravais
- O menor  $\mathbf{G}$  numa dada direção da rede recíproca é perpendicular a um conjunto de planos com espaçamento

$$d = \frac{2\pi}{G}.$$

**Índices de Miller** Tomemos um vetor da rede recíproca que é o *menor vetor* numa dada direção

$$\mathbf{G}_{h,k,l} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*;$$

a condição de ser o menor numa dada direção é equivalente a dizer que os inteiros  $h, k, l$  não têm divisor comum. Este vetor define um conjunto de planos da rede de Bravais com distância

$$d_{h,k,l} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{h,k,l}|}$$

Este conjunto de planos fica caracterizado pelos seus *índices de Miller*, que são, precisamente os inteiros  $h, k, l$ .

### 3.5.5 Convenções relativas a índices de Miller e direções na rede direta:

- Índices de um conjunto de planos:  $(hkl)$ , com valores negativos indicados como  $(1, 1, -1) \rightarrow (11\bar{1})$
- Direções na rede direta  $(i\mathbf{a} + j\mathbf{b} + k\mathbf{c}) \rightarrow [ijk]$  com a mesma notação para valores negativos
- Classes de planos equivalentes por simetria:  $(100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1}) \rightarrow \{100\}$  (crystal de simetria cúbica)
- Classes de direções equivalentes por simetria:  $[100], [010], [001], [\bar{1}00], [0\bar{1}0], [00\bar{1}] \rightarrow \langle 100 \rangle$  (crystal de simetria cúbica).

Em cristalografia é usual uma outra definição de índices de Miller, que é equivalente à que demos. Suponhamos um plano atômico que intersecta os eixos dos vetores primitivos no três pontos de vetores de posição (não necessariamente nodos da rede):

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 &= x\mathbf{a} \\ \mathbf{r}_2 &= y\mathbf{b} \\ \mathbf{r}_3 &= z\mathbf{c}; \end{aligned}$$

como o plano tem um vetor normal que é vetor da rede recíproca,

$$\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*,$$

em que  $(hkl)$  são os índices de Miller dessa família de planos, temos que as projeções de  $\mathbf{r}_1$ ,  $\mathbf{r}_2$  e  $\mathbf{r}_3$  segundo  $\mathbf{G}$  são iguais:

$$2\pi hx = 2\pi ky = 2\pi lz$$

Isto implica que  $x$ ,  $y$  e  $z$  estão na mesma proporção que  $1/h : 1/k : 1/l$ . Isto é

$$\begin{aligned} x &= \frac{\alpha}{h} \\ y &= \frac{\alpha}{k} \\ z &= \frac{\alpha}{l} \end{aligned}$$

em que  $\alpha$  é um número real. Esta é a definição mais comum de índices de Miller entre cristalógrafos.

### Condição de Bragg

Esta relação geométrica entre planos atômicos da rede de Bravais e vetores da rede recíproca está na base da descrição dos picos de Bragg como reflexões em planos atômicos. O vetor de difusão,  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{out} - \mathbf{k}_{in}$ , tem de ser igual a uma vetor da rede recíproca para ocorrer um pico de Bragg; existe então um conjunto de planos atômicos normais a  $\mathbf{q}$  que fazem o mesmo ângulo  $\theta$  com  $\mathbf{k}_{in}$  e  $\mathbf{k}_{out}$ —figura 8. A condição de igualdade dos ângulos de  $\mathbf{k}_{in}$  e  $\mathbf{k}_{out}$  garante que todos os centros difusores no plano dão origem a sinais em fase na direção de  $\mathbf{k}_{out}$ . Para que todos os planos difundam sinais em fase é necessário que a diferença de caminhos entre planos sucessivos seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação

$$\Delta\varphi = k_{out}\Delta s_2 - k_{in}\Delta s_2 = 2kd \sin \theta = 2m\pi$$

Como o módulo de  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{out} - \mathbf{k}_{in}$  é  $q = 2k \sin \theta$  (o ângulo entre  $\mathbf{k}_{in}$  e  $\mathbf{k}_{out}$  é  $2\theta$ ), esta condição é equivalente a

$$qd = 2m\pi$$

o que é garantido pelo facto de  $\mathbf{q}$  ser um vetor da rede recíproca. A condição de Bragg pode escrever-se na forma

$$2d \sin \theta = m\lambda.$$

### 3.5.6 Esfera de Ewald e construção de Laue

Um feixe de radiação com vetor de onda  $\mathbf{k}_{in}$  incide num cristal: quais são e quantas são as reflexões de Bragg.

Esfera de Ewald: representando  $\mathbf{k}_{in}$  com a ponta num nodo da *rede recíproca* e desenhando uma esfera de raio  $k_{in}$  e centro na origem de  $\mathbf{k}_{in}$  os valores possíveis de  $\mathbf{k}_{out}$  correspondem aos nodos da rede recíproca que interseitam a esfera, de modo a que  $\mathbf{G} = \mathbf{k}_{out} - \mathbf{k}_{in}$  una dois pontos da rede recíproca (extremidade de  $\mathbf{k}_{in}$  e  $\mathbf{k}_{out}$ ). Pode não haver qualquer

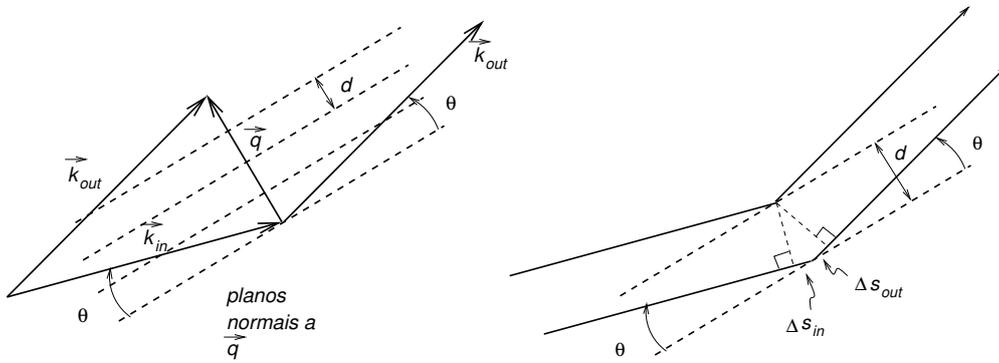
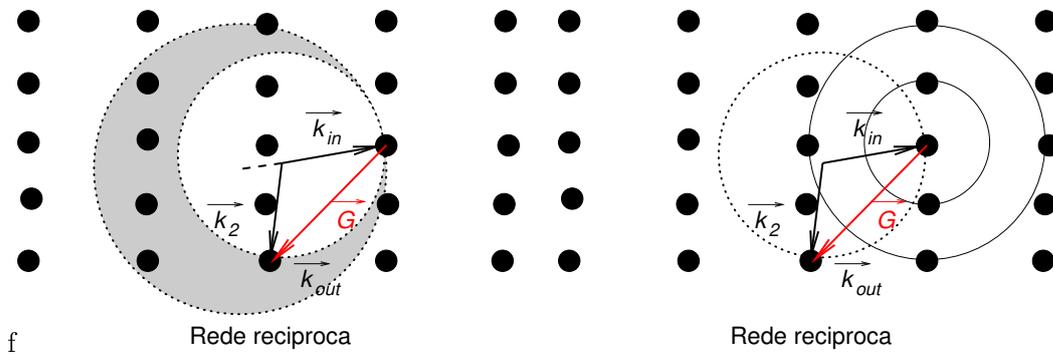


Figura 8: Geometria de difusão e reflexão em planos atômicos.



Rede recíproca

Rede recíproca

Figura 9: Esfera de Ewald e método do cristal rotativo.

interseção, caso em que não existe nenhum pico de Bragg—além de que corresponde a radiação difundida na mesma direção e sentido da incidente, *forward scattering*.

Se usarmos radiação não monocromática (módulo de  $\mathbf{k}_{in}$  entre  $k_{min}$  e  $k_{max}$ ) teremos reflexões de Bragg correspondentes a todos os pontos compreendidos entre as esferas de raio  $k_{in}$  e  $k_{out}$  que passam na extremidade de  $\mathbf{k}_{in}$ .

Se rodarmos o cristal, estamos efetivamente a variar a direção relativa da rede recíproca e de  $\mathbf{k}_{in}$ . Cada nodo da rede recíproca descreve um círculo normal ao eixo de rotação e centrado na extremidade de  $\mathbf{k}_{in}$ ; sempre que um nodo intersesta a esfera de Ewald, verifica-se a condição de ocorrência de um pico de Bragg.

### 3.6 Largura dos picos de Bragg comprimento de coerência

O que acontece a um pico de Bragg se um cristal tiver dimensão linear finita  $\xi$ ? Se  $\mathbf{q}$  se desviar de  $\delta\mathbf{q}$  do valor de um pico de Bragg,  $\mathbf{G}$  o fator de estrutura é

$$S(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{q}+\delta\mathbf{q})\cdot\mathbf{R}} = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\delta\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}$$

Os valores de  $\mathbf{R}$  na segunda soma estão numa região de dimensão linear  $\xi$ . Se  $|\delta\mathbf{q}|\xi \ll 2\pi$ , os termos da soma valem aproximadamente 1 e o pico de Bragg tem quase a mesma intensidade que no máximo. Assim é de esperar que para um cristal finito o pico de Bragg tenha uma largura no espaço de momentos finita, que podemos estimar como sendo da ordem

$$\delta q \sim \frac{2\pi}{\xi}.$$

O perfil de intensidade de um pico de Bragg dá-nos informação sobre o comprimento de coerência da estrutura.