Rede Recíproca

CF086 - Introdução a Física do Estado Sólido 1

Recordando...

- Redes de Bravais: conjunto de pontos do espaço que respeitam duas definições
  1. Conjunto (infinito) de pontos do espaço com uma disposição tal que parece sempre a mesma quando vista de qualquer dos pontos do espaço.
  2. Conjunto de pontos do espaço cujos vetores posição a partir de uma origem qualquer situada num dos pontos são dados por

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$$

onde n_1, n_2 e n_3 são inteiros e $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ são três vetores não coplanares, chamados de vetores primitivos.

Definição

- Considere
  - uma rede de Bravais em que os pontos sejam dados por vetores $\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$
  - uma onda plana dada por $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, onde $\vec{k}$ é o vetor de onda ($|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$) e $\vec{r}$ é uma posição qualquer do espaço.
- Para um vetor $\vec{k}$ genérico a onda plana não tem a mesma periodicidade da rede de Bravais definida por $\vec{R}_n$.
- Porém, existe um subconjunto de vetores $\vec{K}_m$ que tem a mesma periodicidade da rede de Bravais.

Definição

- Nesse caso, para os vetores $\vec{K}_m$ ocorre $e^{i\vec{K}_m\cdot(\vec{r}+\vec{R}_n)} = e^{i\vec{K}_m\cdot\vec{r}}$

- ou seja, $e^{i\vec{K}_m\cdot\vec{R}_n} = 1$

- O conjunto de vetores $\vec{K}_m$ define uma rede num espaço vetorial complementar ao espaço real, ou direto, chamado de espaço recíproco. A rede no espaço recíproco chama-se rede recíproca, e é uma rede de Bravais, no espaço recíproco. Ela é a rede recíproca à rede de Bravais dada por $\vec{R}_n$.

Construção da Rede Recíproca

- A rede recíproca é ela própria uma rede de Bravais.
- Os vetores primitivos da rede recíproca são dados por

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V}\,\vec{a}_2 \times \vec{a}_3\,; \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V}\,\vec{a}_3 \times \vec{a}_1\,; \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V}\,\vec{a}_1 \times \vec{a}_2$$

- onde $V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ é o volume da célula primitiva na rede direta.
- O coeficiente 2π não é usado por cristalógrafos, mas em estado sólido é usual.
- Note que, por construção, $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\,\delta_{ij}$

Construção da Rede Recíproca

- O volume primitivo na rede recíproca vale

$$V_K = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

- Os vetores $\vec{K}_m$ que pertencem à rede recíproca são dados por

$$\vec{K}_m = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3$$

- onde m_1, m_2, m_3 são números inteiros (verificar). Com isso, a função $e^{i\vec{K}_m\cdot\vec{r}}$ tem a periodicidade da rede, pois

$$e^{i\vec{K}_m\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{K}_m\cdot(\vec{r}+\vec{R}_n)}$$

Construção da Rede Recíproca

- Por causa disso, uma função periódica na rede direta pode ser escrita como

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}_m} f_m e^{i\vec{K}_m \cdot \vec{r}}$$

- Na mesma ideia, uma função periódica na rede recíproca pode ser escrita como

$$F(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}_n} F_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$$

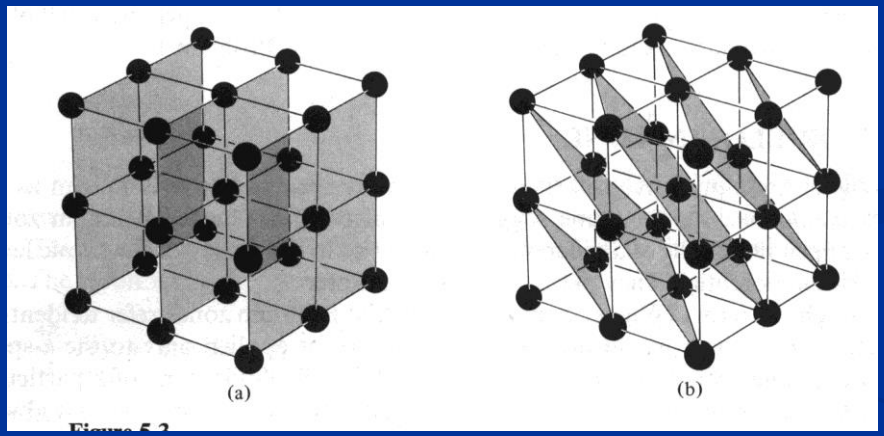
Planos de rede

- Considere uma dada rede de Bravais direta. Um plano da rede é um plano que contém pelo menos três pontos não colineares da rede de Bravais.
  - Como consequência da simetria translacional do cristal, um plano de rede contém infinitos pontos de rede, os quais definem uma rede de Bravais bidimensional no plano.

- Uma família de planos de rede consiste no conjunto de planos paralelos a um dado plano de rede. Planos adjacentes são separados por uma distância d. Uma família de planos contém todos os pontos da rede de Bravais.

Planos de rede

- Existem várias famílias de planos num cristal.



Planos de rede

- A cada família de planos de rede corresponde um conjunto de vetores recíprocos $\{\vec{K}_m\}$ perpendiculares aos planos, de modo que o módulo do vetor $\vec{K}_m$ de menor módulo vale $K_m = \frac{2\pi}{d}$.

- Para cada vetor $\vec{K}_m$ da rede recíproca de uma dada rede de Bravais direta existe uma família de planos de rede que são perpendiculares a $\vec{K}_m$. O vetor paralelo a $\vec{K}_m$ de menor módulo tem módulo $\frac{2\pi}{d}$, onde d é a distância entre os planos da família.

Planos de rede

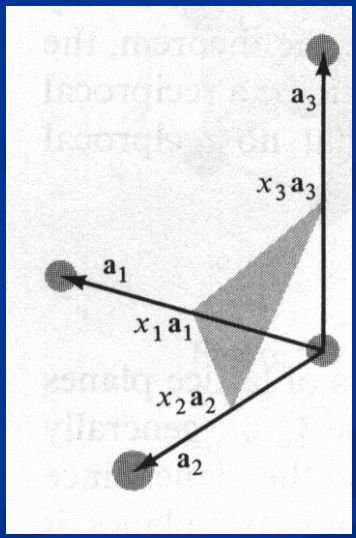
- Considerando o vetor $\vec{K}_m$ de menor módulo que seja perpendicular a um dado plano, esse vetor pode ser escrito na base recíproca como

$$\vec{K}_{hk\ell} = h\,\vec{b}_1 + k\,\vec{b}_2 + \ell\,\vec{b}_3$$

- Os coeficientes h, k, ℓ são conhecidos como índices de Miller do plano em questão. São números inteiros e dependem da base primitiva escolhida.

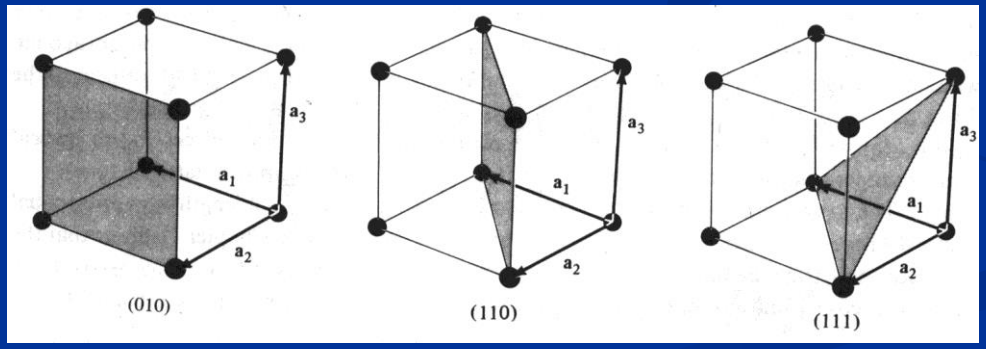
Planos de rede

- Um plano de rede (h, k, ℓ) tem um vetor $\vec{K}_{hk\ell}$ como vetor normal. Esse plano intersecta os vetores primitivos $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ em três pontos, dados por $x_1\vec{a}_1,\ x_2\vec{a}_2, x_3\vec{a}_3$.
- Os valores de h, k, ℓ são proporcionais a $\frac{1}{x_1}, \frac{1}{x_2}, \frac{1}{x_3}$, escolhidos de forma não terem divisor comum.
- Para evitar números não inteiros, multiplica-se os inversos pelo menor fator comum que faz com que os inversos fiquem inteiros.
- Ex.: quadro.



Planos de rede

- Convenção:
  - planos de rede $hk\ell$: especificados entre parênteses (h, k, ℓ) ou $(h\ k\ \ell)$. Ex: o plano (1,2,3) ou (1 2 3) tem um vetor normal $\vec{K}$ de componentes (1,2,3), de modo que, se a rede de Bravais for cúbica, o plano intercepta os vetores primitivos em valores proporcionais a $\left(\frac{1}{3}, \frac{1}{2}, 1\right)$.



Planos de rede

- Um plano com vetor perpendicular $\vec{K} = (1, -2, 3)$ é representado como $(1, \overline{2}, 3)$ ou $(1\ \overline{2}\ 3)$, ou seja, coloca-se uma barra acima do número para indicar o sinal negativo.
- Uma direção e sentido na rede direta é dada de forma similar. As coordenadas do vetor paralelo a uma dada reta são dadas entre colchetes, ou seja, $[n_1, n_2, n_3]$ ou $[n_1\ n_2\ n_3]$. Essa direção contém pontos de rede, um dos quais é o ponto de rede direta $\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$.
- Ex.: $[1,0,0]$ corresponde, numa rede cúbica simples, à direção positiva do eixo *x*. No mesmo cristal cúbico, $[0\ \overline{1}\ 0]$ define a direção e sentido do eixo *y* negativo.

Planos de rede

- Famílias de planos que são iguais por causa da simetria do cristal são representadas entre chaves. Ex.: na rede cúbica, os planos (100), (010) e (001) são representados por $\{1\ 0\ 0\}$.

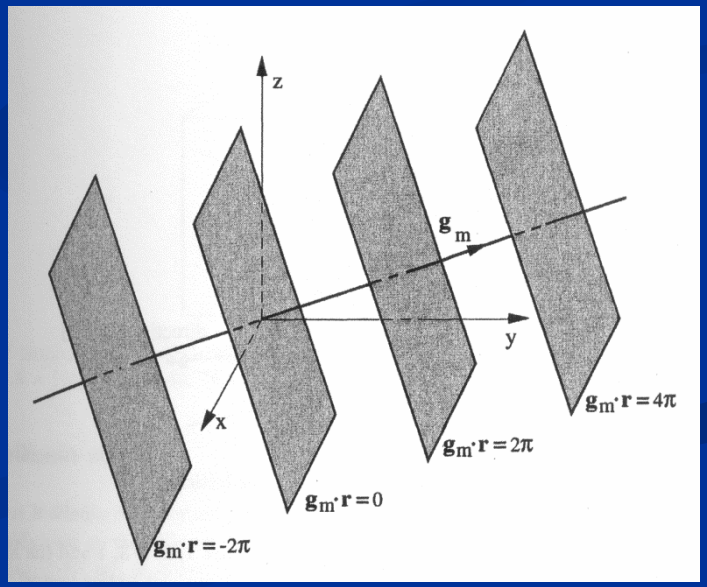
- Direções e sentidos equivalentes por operações de simetria são representados entre bras e kets: a direção $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ corresponde às direções $[1\ 0\ 0]$, $[0\ 1\ 0]$, $[0\ 0\ 1]$, $[\overline{1}\ 0\ 0]$, $[0\ \overline{1}\ 0]$, $[0\ 0\ \overline{1}]$.

- Obs.: Apenas num cristal cúbico a direção $[h\ k\ \ell]$ é perpendicular ao plano $(h\ k\ \ell)$.

Planos de rede

- Distância $d_{hk\ell}$ entre planos $(hk\ell)$:
- Dem.: quadro.
- Note que $\vec{K}_m \cdot \vec{r} = 0, \pm 2\pi, \pm 4\pi, \ldots$ são equações de planos onde ondas planas têm fase constante.

$$d_{hk\ell} = \frac{2\pi}{|\vec{K}_m|}$$



Célula de Wigner-Seitz x Primeira Zona de Brillouin

- A célula de W-S é uma célula primitiva da rede direta.
- Na rede recíproca também há uma célula de W-S, que é chamada de primeira zona de Brillouin (1ª ZB).
  - Existem outras zonas de Brillouin → teoria de níveis eletrônicos.

Zonas de Brillouin

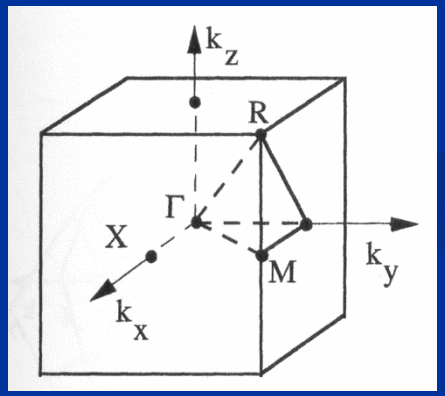
- Rede SC:

Rede direta

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

Rede recíproca

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\,\hat{x}$$
$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\,\hat{y}$$
$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\,\hat{z}$$



$$\Gamma = 0$$
$$X = \frac{2\pi}{a}\hat{x}$$
$$M = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}\hat{x} + \frac{1}{2}\hat{y}\right)$$
$$R = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}\hat{x} + \frac{1}{2}\hat{y} + \hat{z}\right)$$

Zonas de Brillouin

- Rede FCC:

Rede direta

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x})$$

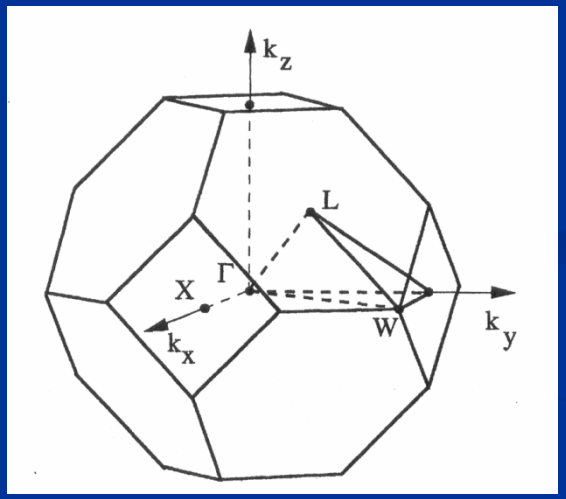
$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})$$

Rede recíproca

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x})$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y})$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$



$$\Gamma = 0$$

$$X = \frac{2\pi}{a}\hat{x}$$

$$W = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}\hat{x} + \hat{y}\right)$$

$$L = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}\hat{x} + \frac{1}{2}\hat{y} + \hat{z}\right)$$

Zonas de Brillouin

- Rede BCC:

Rede direta

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y})$$

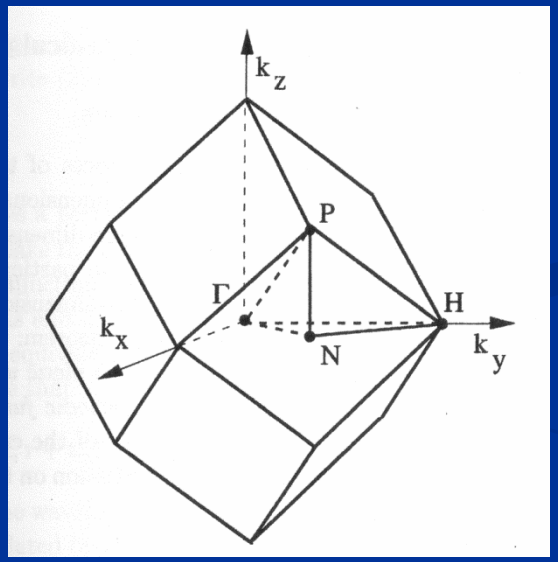
$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$

Rede recíproca

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\hat{y} + \hat{z})$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{z} + \hat{x})$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y})$$



$$\Gamma = 0$$

$$H = \frac{2\pi}{a}\hat{y}$$

$$N = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}\hat{x} + \frac{1}{2}\hat{y}\right)$$

$$P = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}\hat{x} + \frac{1}{2}\hat{y} + \hat{z}\right)$$

Zonas de Brillouin

- Rede hexagonal:

Rede direta

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}\left(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}\right)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}\left(-\hat{x} + \sqrt{3}\,\hat{y}\right)$$

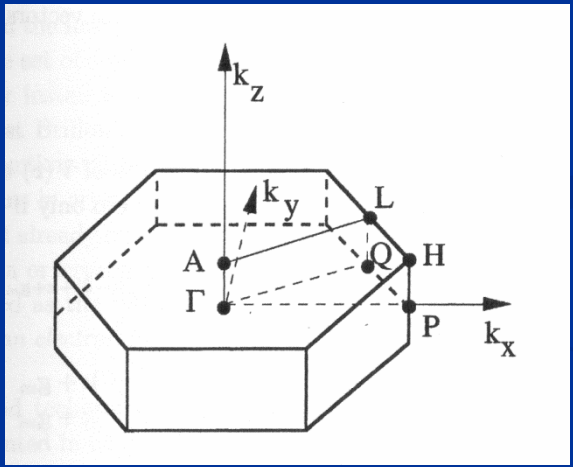
$$\vec{a}_3 = c\,\hat{z}$$

Rede recíproca

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(\hat{x} + \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{y}\right)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(-\hat{x} + \frac{1}{\sqrt{3}}\,\hat{y}\right)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{2\pi}{c}\,\hat{z}$$



$$\Gamma = 0$$

$$P = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{2}{3}\hat{x}\right)$$

$$Q = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}\hat{x} + \frac{1}{2\sqrt{3}}\hat{y}\right)$$

$$A = \frac{2\pi}{c}\left(\frac{1}{2}\,\hat{z}\right)$$

Como investigar a estrutura atômica?

- Para investigar a estrutura atômica dos materiais, que envolve dimensões da ordem de 1 Å, precisamos usar técnicas experimentais que explorem esse fato.

- Considerando técnicas de difração, são necessárias ondas que tenham comprimentos de onda na faixa de 1 Å.

- No caso de ondas eletromagnéticas, devemos usar raios x. Outras opções são nêutrons (é preciso um reator, mas pode-se investigar propriedades magnéticas) ou elétrons (pouca penetração, bom para superfícies).

Formulação de Van Laue

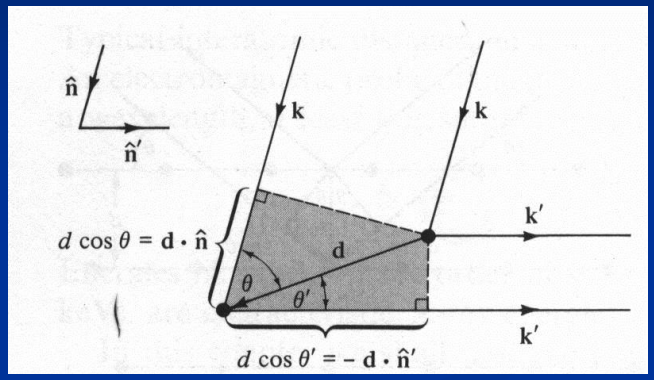
- O cristal é composto de unidades (átomos, moléculas, íons, ...) situados nos pontos da rede de Bravais

- Os pontos irradiam em todas as direções (não necessariamente com a mesma eficiência) ao serem submetidos ao feixe de radiação incidente.

- Picos são observados quando há interferência construtiva entre essas irradiações.

Formulação de Van Laue

- Considere a figura:
- feixe incidente: direção $\hat{n}$, vetor $\vec{k} = k\,\hat{n}$.
- feixe difratado: direção $\hat{n}'$, vetor $\vec{k}' = k'\,\hat{n}'$.



- vetor $\vec{d}$: vetor de separação entre os dois pontos de rede.

- Diferença de caminho: $d\cos\theta + d\cos\theta' = \vec{d}\cdot(\hat{n} - \hat{n}')$

- Para haver interferência construtiva, deve ocorrer:

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

Formulação de Van Laue

- Reescrevendo, e tendo em conta que $\vec{d} = \vec{R}_n$, temos

$$\vec{R}_n \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi j$$

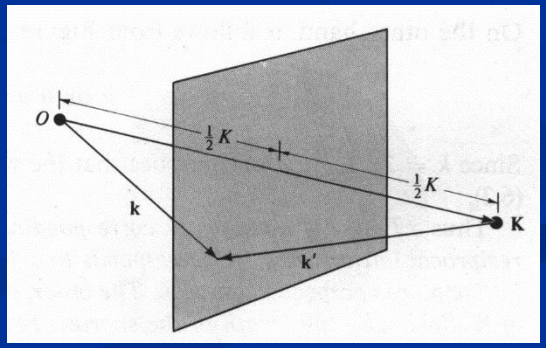
- Multiplicando por i e aplicando exponencial:

$$\exp\{i\vec{R}_n \cdot (\vec{k} - \vec{k}')\} = 1$$

- Definindo $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$, e lembrando a definição de rede recíproca, vemos que, se $\vec{K} = -\Delta\vec{k}$ é um vetor da rede recíproca, há interferência construtiva e ocorre um pico de difração.

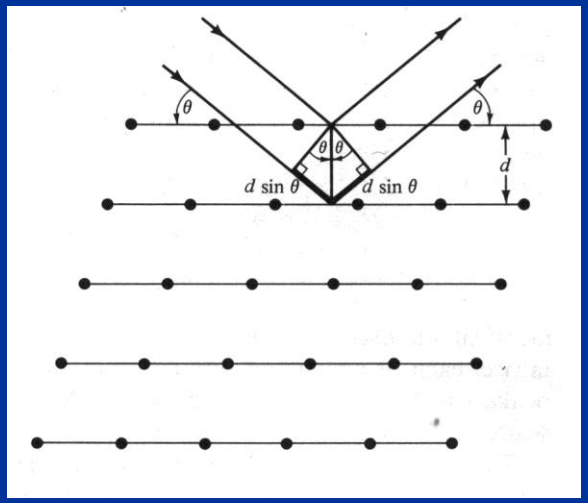
Formulação de Van Laue

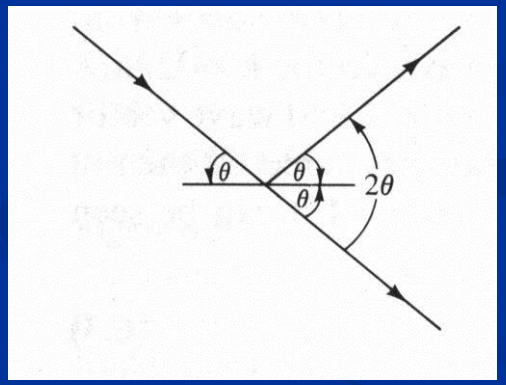
- Como $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$ e $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K}$, temos $\boxed{\vec{k} \cdot \hat{K} = \frac{1}{2}K}$ que é a condição de Laue.
- Ou seja, a projeção de $\vec{k}$ sobre $\vec{K}$ deve ser tal que resulte em $\frac{K}{2}$ para haver um pico de difração.
- O vetor $\vec{k}$ deve terminar num plano que bissecta $\vec{K}$ para satisfazer a condição de Laue.
- Esses planos são chamados de planos de Bragg. Recordando as zonas de Brillouin, vemos que os vetores $\vec{k}$ devem terminar na superfície da ZB.



Formulação de Bragg

- Há outro modo de formular a condição de Laue. Observe a figura. Para termos interferência construtiva, a diferença de caminho deve ser dada por $n\lambda = 2d_{hk\ell}$ sen θ (lei de Bragg).

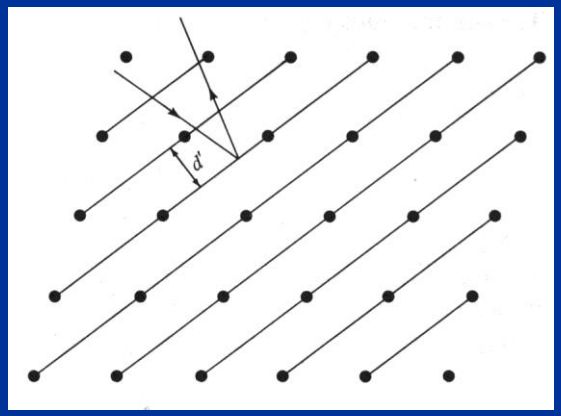


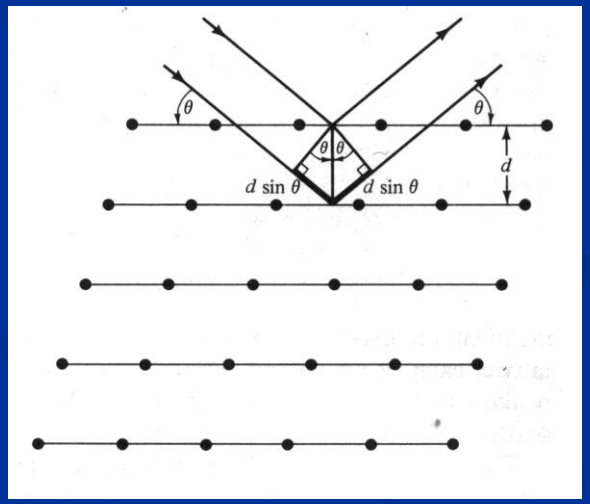


- Se um detector for colocado fazendo um ângulo 2θ com a direção original do feixe incidente, medirá o pico de difração.

Formulação de Bragg

- Uma mesma rede contem várias famílias de planos, de modo que, para uma mesma direção de radiação incidente, outros feixes difratados podem existir, satisfazendo a lei de Bragg.

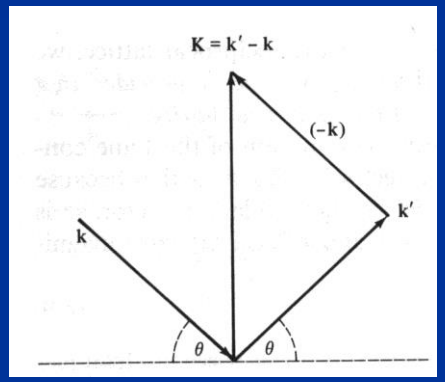




- Nas figuras, as redes são as mesmas, mas agora deve satisfazer a $n\lambda' = 2d'_{hk\ell}\text{sen}\,\theta'$.

Equivalência Bragg – Van Laue

- Temos que $\vec{K}$ é perpendicular ao plano $(h\ k\ \ell)$, e é múltiplo de $\vec{K}_0$, de modo que $\vec{K} = n\vec{K}_0$. Como $d_{hk\ell} = 2\pi/K_0$, temos $K = \frac{2\pi n}{d_{hk\ell}}$.



- Da figura $K = 2k$ sen θ. Então, $2kd_{hk\ell}$ sen $\theta = 2\pi n$.
- Como $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, resulta em $n\lambda = 2d_{hk\ell}$ sen θ, que é a lei de Bragg.

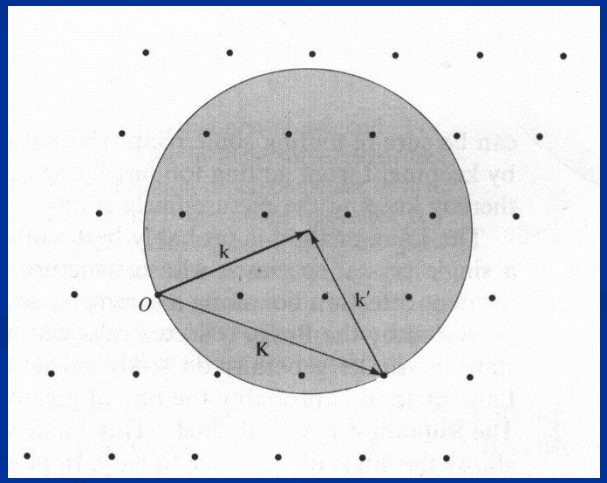
Equivalência Bragg – Van Laue

- A condição de Laue implica que $\vec{k}$ termine num plano de Bragg.
  - Em geral, isso não ocorrerá em 3D para um dado $\vec{k}$.
  - É preciso relaxar alguma condição para $\vec{k}$ para poder experimentalmente obter picos de difração, permitindo variação na direção, módulo ou ambos.

Esfera de Ewald

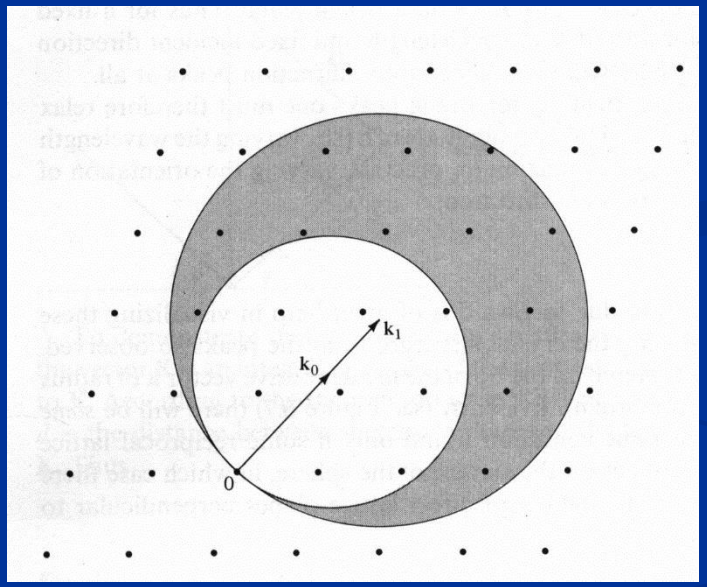
- Construção geométrica para visualizar possíveis vetores $\vec{K}$ associados a picos de difração: esfera de Ewald.

- Considera-se um vetor $\vec{k}$ incidente, partindo de qualquer ponto da rede recíproca (origem).
- Desenha-se uma esfera de raio $|\vec{k}|$, centrada na ponta de $\vec{k}$.
- Os pontos da rede recíproca que ficam na superfície da esfera são pontos que aparecem na difração, pois satisfazem $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$.



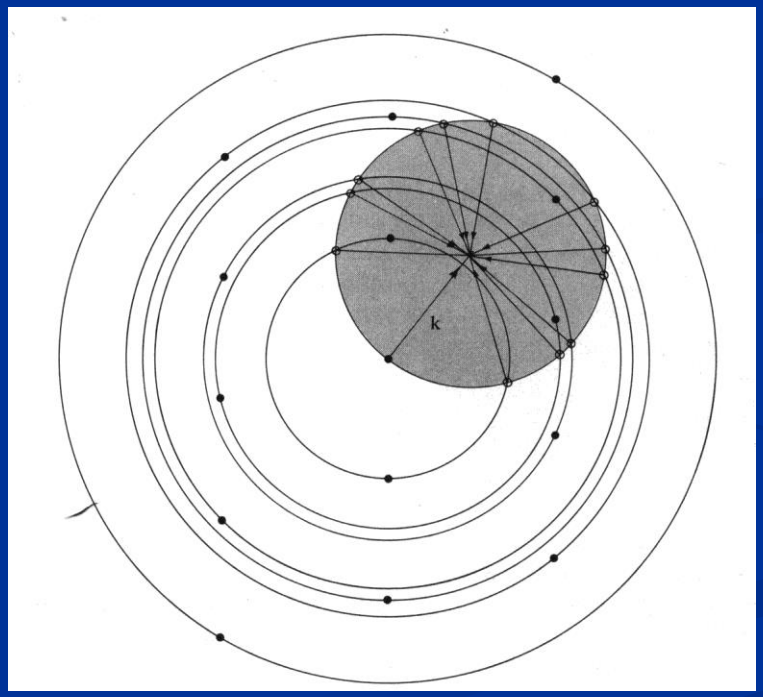
Métodos experimentais

- Método de Laue: direção de $\vec{k}$ fixa, mas feixe é policromático, de λ_1 a λ_2, correspondendo a $k_1 = \frac{2\pi}{\lambda_1}$ e $k_2 = \frac{2\pi}{\lambda_2}$.



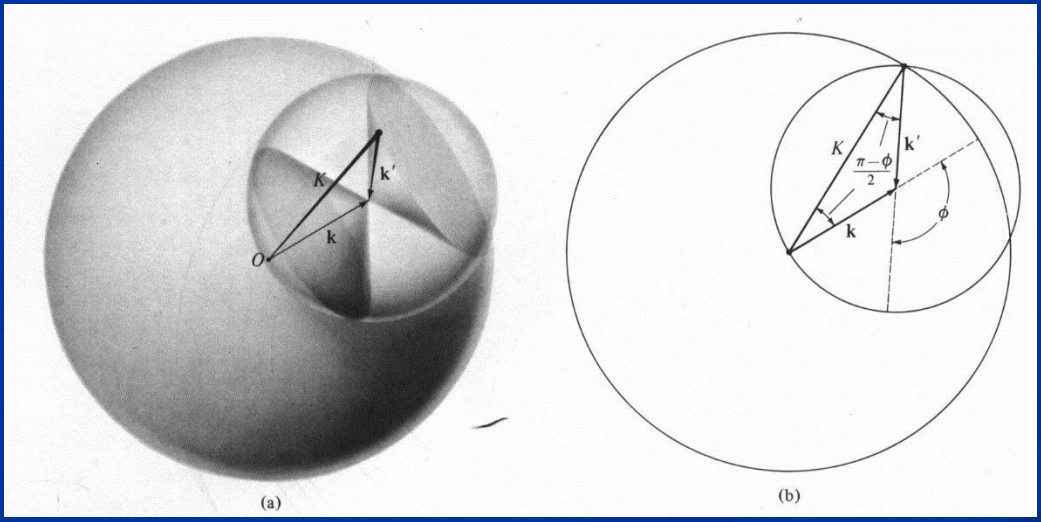
Métodos experimentais

- Cristal girante: λ é fixo, mas direção de $\vec{k}$ varia. Na prática, gira-se o cristal, de modo que a rede recíproca gira junto com ele.



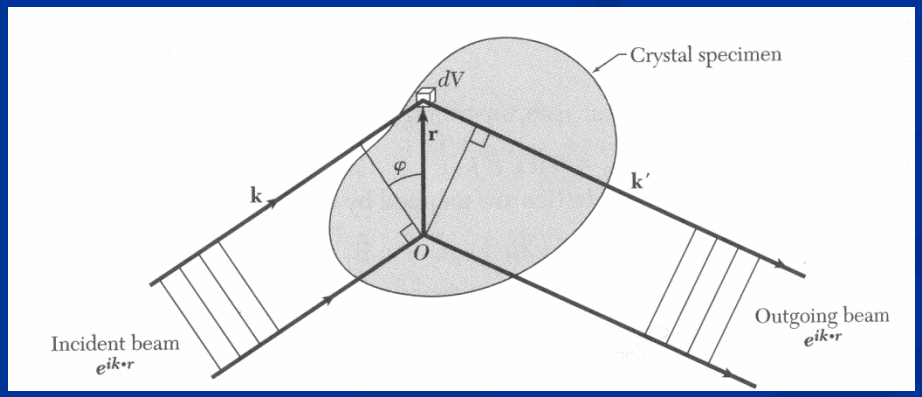
Métodos experimentais

- Método do pó ou Debye-Scherrer: λ é fixo, mas gira-se o cristal em todas as orientações possíveis. Na prática, usa-se uma amostra policristalina na forma de pó, para permitir todas as orientações para a rede recíproca.



Amplitude de Espalhamento

- O que se mede numa difração de raios x é o resultado da superposição das ondas emitidas pelos elétrons nos átomos.
- Cada elétron recebe uma onda plana com vetor de onda $\vec{k}$ e emite uma onda plana com vetor de onda $\vec{k}'$.
- Com relação a uma dada origem, elétrons em pontos diferentes emitem ondas com defasagens diferentes.



Amplitude de Espalhamento

- Recordando, uma rede de Bravais tem pontos de rede descritos por $\vec{R}_n$. O cristal tem unidades (base) situadas em pontos $\{\vec{d}_\nu\}$.
- Considere inicialmente um dado átomo, situado na posição $\vec{d}_j$, e os elétrons desse átomo. Definimos uma densidade volumétrica de carga $\varrho_e(\vec{r}')$ para esses elétrons, considerando uma origem O' no átomo.
- Cada elétron recebe uma onda plana com vetor de onda $\vec{k}$ e emite uma onda plana com vetor de onda $\vec{k}'$.
- Com relação a uma dada origem, elétrons em pontos diferentes emitem ondas com defasagens diferentes.

Amplitude de Espalhamento

- Definimos a densidade numérica de elétrons, mediante

$$\rho(\vec{r}') = -\frac{1}{e}\rho_e(\vec{r}')$$

- Numa posição $\vec{r}'$, há $dn(\vec{r}') = \rho(\vec{r}')dV$ elétrons. A fase introduzida por eles vale $\vec{K} \cdot \vec{r}'$. Com isso, a amplitude espalhada pelos elétrons desse dado átomo fica

$$A_j(\vec{K}) = \int_{at} \rho(\vec{r}')e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}'}\, dV$$

- Essa amplitude espalhada é chamada fator de espalhamento atômico $f_j(\vec{K})$.

Amplitude de Espalhamento

- Portanto,

$$f_j(\vec{K}) = A_j(\vec{K}) = \int_{at} \rho(\vec{r}')e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}'}\,dV = -\frac{1}{e}\int_{at} \rho_e(\vec{r}')e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}'}dV$$

- A contribuição dos átomos situados nas posições $\vec{d}_j$ é dada por

$$A(\vec{K}) = \sum_{j}^{\nu} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{d}_j} \int_{at} \rho(\vec{r}')e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}'}\,dV$$

Amplitude de Espalhamento

- Pode-se escrever também

$$F_K(\vec{K}) = \sum_j^{\nu} f_j(\vec{K}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{d}_j}$$

- A intensidade espalhada é proporcional ao módulo quadrado da amplitude, ou seja, a $|F_K|^2 = F_K F_K^*$.
- F_K indica quais picos podem estar presentes e quais picos não aparecem num padrão de difração. Se $F_K = 0$, o pico não aparece. Se $F_K \neq 0$, o pico pode não aparecer devido a outros fatores que também influem na intensidade.

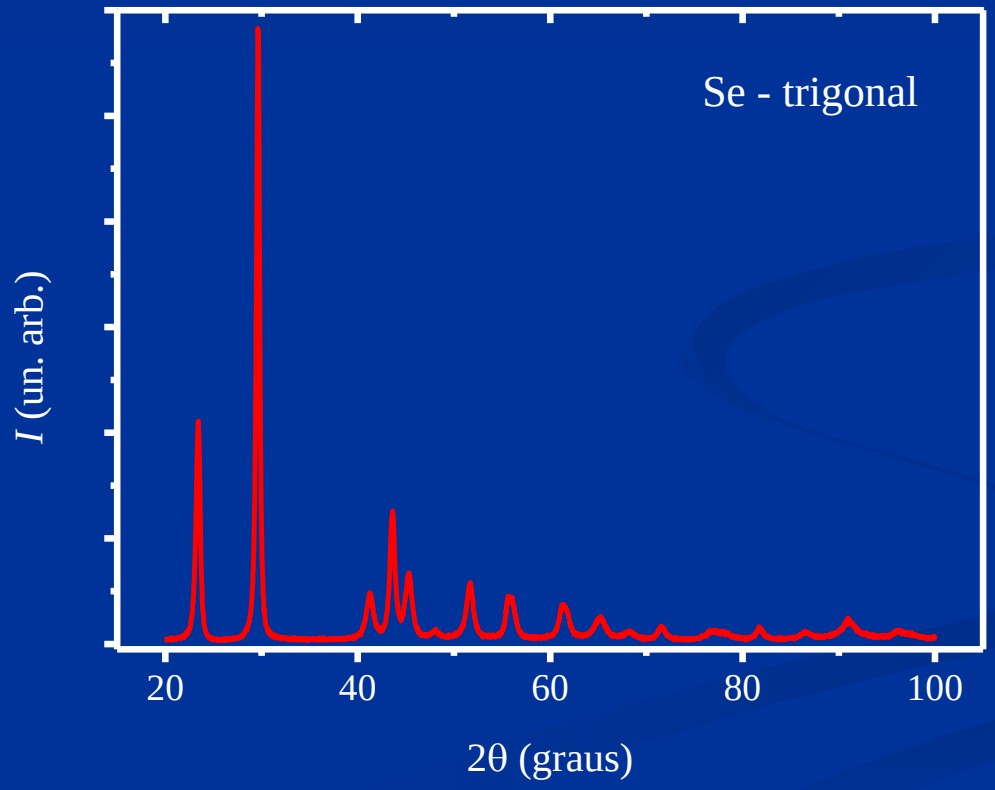
Amplitude de Espalhamento

- F_K está ligado à base e à geometria da rede de Bravais, e f_j ao tipo de átomo presente na base.
- O conhecimento da base permite obter os valores de F_K. Exemplos no quadro.
- No caso de simetria esférica, o fator de espalhamento atômico pode ser escrito como

$$f(K) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\text{sen}\,(Kr)}{Kr}\, dr$$

Amplitude de Espalhamento

- Ex.: Se trigonal



Amplitude de Espalhamento

- Como fica a amplitude no caso de amorfos? Nesse caso, os átomos não estão em posições que seguem um base, e temos

$$A(\vec{K}) = \sum_j f_j(\vec{K}) \int_V \rho_j(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} dV$$

- Apesar de a expressão ser similar, há grandes diferenças no que se refere aos valores de intensidade e de forma do sinal obtido, pois a falta de uma unidade que se repete faz com que as interferências que ocorrem resultem em picos largos e pouco intensos.

Amplitude de Espalhamento

- Ex.: Se trigonal x Se amorfo

