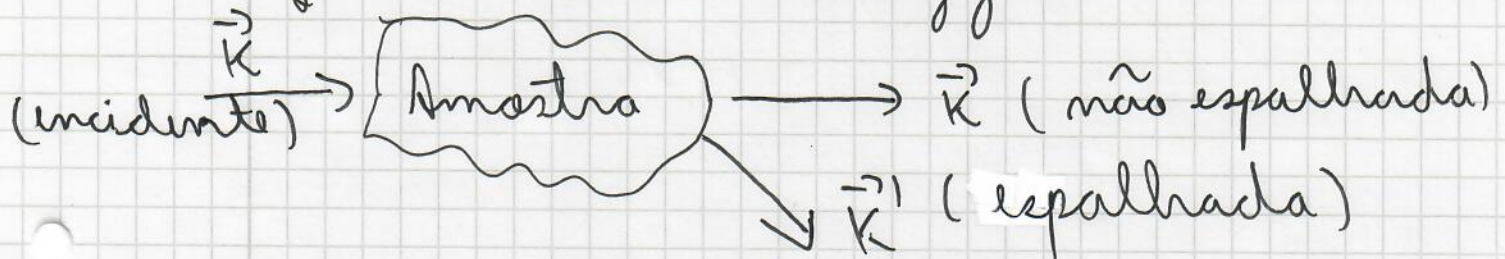


- Espalhamento de radiação por cristais (1)

Brevemente, nós discutimos o conceito de rede recíproca e como ela se relaciona com a rede direta. A maneira mais efetiva de aprendermos sobre essa rede é expor o cristal à algum tipo de radiação e ver como ele é espalhado dependendo de sua estrutura. A sonda mais famosa é o raio-X. Atualmente, o espalhamento de nêutrons tem também sido muito utilizado. O espalhamento elástico nos ensina acerca do arranjo cristalino ao passo que o espalhamento inelástico nos dá acesso às excitações (fônons).

- Condições de Laue e Bragg



Regra de ouro de Fermi:

$$\frac{1}{\tau}(\vec{K}, \vec{K}') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \vec{K}' | V | \vec{K} \rangle|^2 \delta(E(\vec{K}') - E(\vec{K}))$$

- $\tau(\vec{K}, \vec{K}') \rightarrow$ taxa de espalhamento
- $V(\vec{r}) \rightarrow$ potencial que as partículas sentem ao passar pela amostra.
- $\langle \vec{K}' | V | \vec{K} \rangle = \int d^3r \frac{e^{-i\vec{K}' \cdot \vec{r}}}{\sqrt{L^3}} V(\vec{r}) \frac{e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}}{\sqrt{L^3}}$
 $= \frac{1}{L^3} \int e^{-i(\vec{K}' - \vec{K}) \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) d^3r$, FT de $V(\vec{r})$

Essa é uma expressão geral. Vamos agora nos especializar no caso de um cristal periódico: $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$, onde $\vec{r}$ é a posição dentro da célula unitária e $\vec{R}$ é um vetor de rede. ②

$$\begin{aligned} \langle \vec{K}' | V | \vec{K} \rangle &= \frac{1}{L^3} \int d^3r e^{-i(\vec{K}' - \vec{K}) \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) \\ &= \frac{1}{L^3} \sum_{\vec{R}} \int_{\text{célula unitária}} d^3x e^{-i(\vec{K}' - \vec{K}) \cdot (\vec{x} + \vec{R})} V(\vec{x} + \vec{R}) \\ &= \frac{1}{L^3} \left[\sum_{\vec{R}} e^{-i(\vec{K}' - \vec{K}) \cdot \vec{R}} \right] \left[\int_{\text{célula unitária}} d^3x e^{-i(\vec{K}' - \vec{K}) \cdot \vec{x}} V(\vec{x}) \right] \\ &\quad \vec{K}' - \vec{K} = \vec{G} \quad (\text{equação ou condição de Bragg}) \end{aligned}$$

Essa condição nada mais é que a conservação do quase momento. Note, contudo, que quando a radiação deixa o cristal devemos ter $|\vec{K}'| = |\vec{K}|$ (conservação da energia).

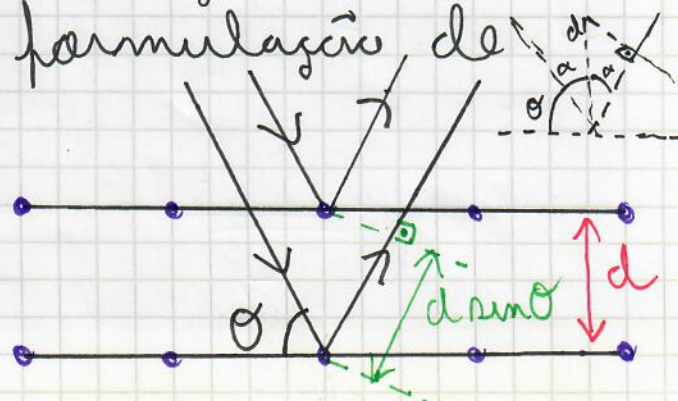
(O momento total é conservado porque qualquer momento $\hbar\vec{G}$ faltante é absorvido pelo centro de massa do cristal. Para cristais grandes, isso leva a um efeito desprezível).

Um ponto interessante é que a condição de Bragg é equivalente à condição de difração de Bragg, ou formulação de Bragg:

distância extra: $2d \sin \theta$

interferência construtiva:

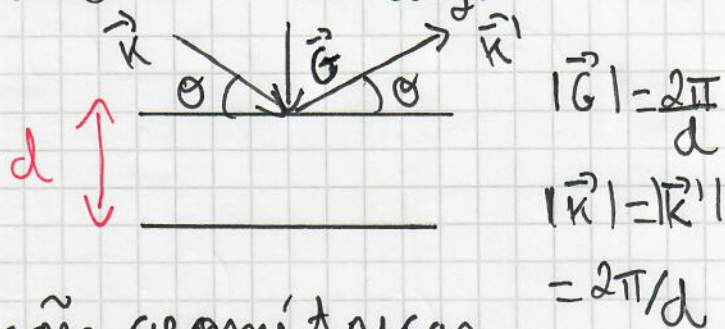
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$



Para chegarmos à equivalência entre ambas condições, considere a situação a seguir

(3)

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



A partir dessas condições geométricas, podemos escrever que:

$$\vec{G} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2 |\vec{k}| |\vec{G}| \sin \theta$$

" $\vec{G}$ (condição de Laue)

$$|\vec{G}|^2 = 2 |\vec{k}| |\vec{k}| \sin \theta$$

$$2\pi/d = 2 \cdot 2\pi/\lambda \sin \theta \Rightarrow \lambda = 2d \sin \theta,$$

que é a condição de Bragg. Para recuperar o n , basta fazer $\vec{G} \rightarrow n\vec{G}$. É verdade que $n\vec{G}$ tipicamente não corresponde a uma família de planos de rede, mas ainda admite difração.

Temos assim a equivalência procurada.

- Amplitude de espalhamento

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle|^2 \delta(E(\vec{k}') - E(\vec{k})) = S(\vec{G})$$

$$\langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle = \left[\frac{1}{L^3} \int_{\vec{R}} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}} \right] \left[\int_{\vec{r}_0} d^3x e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{x}} V(\vec{x}) \right]$$

$$S(\vec{G}) = \int_{\vec{r}_0} d^3x e^{i\vec{G} \cdot \vec{x}} V(\vec{x}), \text{ fator de estrutura.}$$

(o sinal na exponencial não importa)

Por meio desse fator de estrutura podemos calcular a taxa com a qual temos espalha-

mento para um certo $\vec{Q}$. Quanto maior (4)
for essa taxa, maior será a intensidade
desse sinal:

$$I(\hbar\vec{k}) \propto 1/\epsilon \propto |S(\hbar\vec{k})|^2.$$

Uma boa aproximação é considerarmos
a contribuição de cada um dos átomos como
independente:

$$V(\vec{x}) = \sum_{\text{átomos } j} V_j(\vec{x} - \vec{x}_j)$$

A forma particular de V_j depende do tipo
de sonda empregada no experimento

- Neutrões

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} = \frac{\hbar^2}{2m_n \lambda^2} \cdot \lambda = 1 \text{ \AA} \Rightarrow E = 0.1 \text{ eV} \sim 400 \text{ K}$$

Neutrões "térmicos" possuem a energia correta
para sondar a escala de um angstrom, que
é o tamanho típico do espaçamento de rede.
Nesse caso, o espalhamento ocorre por meio
da força nuclear ou do spin dos elétrons (que
ignoraremos por ora). Como o núcleo é
essencialmente pontual nessa escala:

$$V(\vec{x}) = \sum_j f_j \delta(\vec{x} - \vec{x}_j) \quad f_j \rightarrow \text{fator de forma}$$

f_j parametriza a força do espalhamento por
um determinado núcleo. (local)

$$S(\vec{Q}) \propto \sum_{\text{átomos } j \in \mathcal{V}_0} f_j e^{i\vec{Q} \cdot \vec{x}_j}.$$

- Raios-X

(5)

$$E = \hbar \omega = \hbar c K = \hbar c / \lambda \cdot \lambda \sim 1 \text{ \AA} \Rightarrow E \sim 10^4 \text{ eV}$$

Aqui, o fóton é espalhado pelos elétrons do material por meio do espalhamento Thomson (espalhamento da luz por elétrons livres. Energia raios-X $\gg$ energia de ligação).

$$S(\vec{G}) \propto \sum_{\text{átomos } j \in V_0} f_j(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_j}, \quad f_j \propto Z_j \text{ (número atômico)}$$

Em princípio f_j depende de $\vec{G}$ porque a nuvem eletrônica possui um comprimento da ordem do raio de Bohr $\sim 0.5 \text{ \AA}$. Em uma primeira aproximação desconsideramos essa dependência, contudo.

- Difração de elétrons.

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e \lambda^2} \cdot \lambda \sim 1 \text{ \AA} \Rightarrow E \sim 100 \text{ eV. Espalhamento}$$

ocorre pelo potencial eletrostático, que é forte e limita o tamanho das amostras, ~ 1 micron, para evitar múltiplos espalhamentos. Similar ao raios-X. Ions mais pesados agravam esse efeito e tendem a ser usados como sondas de superfície apenas.

- Espalhamento inelástico.

A energia típica de excitações em sólidos, por exemplo fônons, é da ordem de 0.1 eV . Atualmente, é difícil medir $\Delta E = 0.1 \text{ eV}$ se $E = 10^4 \text{ eV}$. Por isso, raios-X são mais úteis para resposta estática. Fótons são usados de forma intensa para o estudo da dinâmica de excitações, fato de estrutura dinâmico.

- Exemplos

(6)

- Grafeno. Nesse caso, temos duas sub-redes
 $\vec{r}_A = (0,0)$ e $\vec{r}_B = -\hat{i} = -\frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) = \left[\frac{1}{3} \frac{1}{3}\right]$
- $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2$, $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$
- $S = \int_c e^{i\vec{G} \cdot (0\vec{a}_1 + 0\vec{a}_2)} + \int_c e^{-i\frac{1}{3}(h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2) \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)}$
- $S = \int_c \left[1 + e^{-i\frac{2\pi}{3}(h+k)} \right]$

$$|S|^2 = 2 \int_c^2 \left[1 + \cos \frac{2\pi}{3}(h+k) \right]$$

$$|S(1,0)|^2 / |S(0,0)| = \frac{1 - \frac{1}{2}}{2} = \frac{1}{4}$$

$\Rightarrow$ os picos de espalhamento, ou picos de Bragg, para $\vec{G} = \vec{b}_1$ possuem um quarto da intensidade daquele correspondente ao ponto Γ , $\vec{G} = 0$.

- Cloreto de Césio (CsCl)

Rede cúbica com uma base:

$$\vec{r}_A = [0,0,0] \text{ (Cs)} ; \vec{r}_B = \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]$$

O fator de estrutura nesse caso é então dado por:

$$\begin{aligned} S_{hkl} &= \int_{Cs} + \int_{Cl} e^{i2\pi(h,K,l) \cdot \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]} \\ &= \int_{Cs} + \int_{Cl} e^{i\pi(h+k+l)} \\ &= \int_{Cs} + \int_{Cl} (-1)^{h+k+l} \end{aligned}$$

• Césio (BCC)

(7)

Nesse caso, é conveniente pensarmos na rede BCC como uma rede cúbica com uma base. Podemos então tomar o resultado anterior com os dois fatores de forma idênticos ($Cl \rightarrow C2$)

$$S_{hkl} = f_{Cs} [1 + (-1)^{h+k+l}]$$

$\Rightarrow$ o fator de estrutura é zero se $h+k+l = (2n+1)$, $n \in \mathbb{Z}$. Esse fenômeno é conhecido como ausência sistemática e é uma versão mais forte do efeito observado no grafeno. Sua origem está no fato de que aparece uma interferência destrutiva para famílias de planos especiais

Essas ausências às vezes são conhecidas como regras de seleção e dependem apenas da rede considerada. Portanto a rede BCC sempre a apresentará, independentemente do tamanho da célula unitária

• Cobre (FCC) [Rede cúbica com 4 sítios na base]

$$S_{(hkl)} = f_{Cu} [1 + \exp[i\pi(h+k)] + \exp[i\pi(h+l)] + \exp[i\pi(k+l)]]$$

Essa expressão é nula a menos que h, k, l sejam todos pares ou todos ímpares. Essa é a regra de seleção para a rede FCC.