

Reticoli Cristallini

• Cristallo

E' costruito affiancando tanti blocchetti identici, senza sovrapposizione e senza vuoti (interstizi).

Noi, salvo esplicite affermazioni contrarie, considereremo cristalli infiniti.

• Reticolo cristallino

Il reticolo cristallino è un insieme di punti matematici, non necessariamente coincidenti con oggetti fisici, caratterizzati dal fatto che in ognuno di essi sono identiche tutte le osservabili fisiche, quali : distanze da atomi, interazioni varie, etc. Come per i cristalli, considereremo reticoli infiniti.

nota :il cristallo è 'l'oggetto fisico', fatto di atomi, molecole e quant'altro, mentre il reticolo è una struttura matematica, introdotta per descrivere e studiare il cristallo.

• Cella unitaria (o primitiva)

Scelto arbitrariamente un punto del reticolo come origine, si individuano i primi vicini. Tra questi se ne sceglie uno, e il vettore congiungente è il primo **vettore di traslazione elementare**. Lungo questa direzione, in un verso e nell'altro, si ripetono altri punti reticolari alla stessa distanza.

Il secondo vettore di traslazione elementare si trova così : si individuano i primi vicini dell'origine, esclusi quelli dello step precedente. Tra questi 'altri' primi vicini (che potrebbero avere la stessa distanza dall'origine o un'altra) se ne sceglie uno, e il segmento congiungente individua il secondo vettore di traslazione elementare, che quindi per costruzione ha direzione diversa dal primo.

Infine, come prima, si prendono sempre i primi vicini dell'origine, escludendo quelli scelti nei passi precedenti, e si trova il terzo vettore di traslazione elementare, che dunque sarà non complanare ai primi due.

I tre vettori individuano così una porzione di spazio, che può essere utilizzata come 'volumetto elementare' per costruire l'intero cristallo, senza sovrapposizioni e senza interstizi (vedi definizione di cristallo).

Questo volumetto si ottiene tracciando i piani passanti per i punti trovati prima.

Questo volume è detto **cella unitaria**.

La cella unitaria è unica per ogni reticolo!

Se indichiamo con \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 i tre vettori che individuano la cella elementare, ogni punto del reticolo è individuato da un vettore della forma :

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

mentre il volume della cella unitaria, per note proprietà vettoriali è

$$V_c = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3) \quad (\text{volume della cella elementare del reticolo diretto}).$$

• Cella elementare

Esiste la definizione di cella elementare che però non è univoca, nel senso che esistono più celle elementari per lo stesso reticolo.

La definizione è simile a quella di cella unitaria, ma con la differenza che non occorre che i punti siano scelti tra i primi vicini, però occorre aggiungere la richiesta esplicita che il volume della cella elementare sia uguale a quello della cella unitaria.

La cella unitaria è dunque una particolare cella elementare.

Le celle elementari possono essere usate lo stesso per riempire tutto lo spazio, e tutti i punti reticolari possono essere 'raggiunti' usando come 'base' i tre vettori della cella elementare.

Osservazioni :

- in tutti i reticoli c'è una corrispondenza 1-1 tra celle (elementari o unitaria) e punti reticolari.

Questo può essere utilizzato per considerazioni sui volumi.

- Il cristallo 'reale' è ottenuto 'introducendo' la base (vedi oltre) all'interno del reticolo. Lo stesso cristallo avrà descrizioni diverse della base a seconda che si usi una o l'altra cella elementare.

• Cella di Wigner e Seitz

Si consideri un punto reticolare arbitrario, e si traccino da esso le congiungenti a tutti gli altri punti reticolari. Si tracci poi per ogni congiungente, il piano perpendicolare nel suo punto medio.

La cella di Wigner è l'intersezione più 'interna' di tutti questi piani, centrata sul punto reticolare iniziale.

Il poliedro definito come cella elementare di Wigner ha la proprietà che il suo gruppo puntuale di simmetria è un gruppo puntuale di simmetria per il cristallo (vedi oltre per le definizioni).

• Cella convenzionale

Esiste infine una cella che non è unitaria nè elementare, e può contenere più di un punto reticolare (quindi ha volume maggiore o uguale a quello delle elementari).

Inoltre non può essere usata per 'beccare' tutti i punti reticolari.

Tuttavia è 'comoda' per descrivere alcuni cristalli.

• Criteri di classificazione dei cristalli

* Reticoli

Ai fini della classificazione, si dimostra che c'è un numero finito di possibili reticoli. Possiamo dire che 'le richieste' della definizione di reticolo (periodicità, nessuna sovrapposizione e nessun "interstizio") sono tanto stringenti che solo un numero finito e relativamente piccolo di figure geometriche regolari può riempire lo spazio e dunque essere una cella unitaria.

Questi reticoli vengono detti *reticoli di Bravais*.

In particolare vedremo che :

- nel caso unidimensionale esiste un solo possibile reticolo di Bravais

- nel caso bidimensionale esistono 5 reticoli di Bravais

- nel caso tridimensionale esistono 14 possibili reticoli di Bravais

* Gruppi di simmetria

Per sviluppare ulteriormente la classificazione si considerano le *operazioni di simmetria* di ogni reticolo.

Ricordiamo che il reticolo è una struttura puramente geometrica. Dunque le operazioni di simmetria sono solo le operazioni che riportano il reticolo in se (si parla di *simmetria spaziale*), voglio dire che non c'è nessuna considerazione 'fisica' (ad esempio sull'energia).

Ricordiamo inoltre che abbiamo a che fare con reticoli infiniti, e dunque la traslazione è un'operazione di simmetria.

Di ogni reticolo di Bravais si catalogano tutte le possibili operazioni di simmetria.

Si dimostra facilmente che tutte le operazioni di simmetria formano un gruppo.

Infatti se ogni operazione riporta il reticolo in se, anche due operazioni consecutive lo fanno, etc. (per i dettagli vedi libro (Bassani pag 21).

Per definizione un reticolo deve possedere il gruppo di simmetria per traslazione, perché deve essere periodico nello spazio.

L'insieme delle traslazioni di simmetria del reticolo è un gruppo. Infatti, dato un certo reticolo, la traslazione che ha come direzione uno dei vettori di traslazione elementare, e come lunghezza la lunghezza del vettore di traslazione elementare stesso è (per forza) una operazione di simmetria. Ma anche la traslazione nella stessa direzione, ma di una lunghezza pari al doppio del vettore di traslazione elementare deve essere un'operazione di simmetria, e anche quella di tre, o di -1, e così via. Tutte queste operazioni di simmetria per traslazione formano un gruppo, che si chiamerà gruppo di simmetria di traslazione.

Da quanto detto si vede che c'è una corrispondenza tra i gruppi di simmetria spaziale di traslazione e i possibili reticoli.

Oltre al gruppo di simmetria (spaziale) di traslazione bisogna considerare anche il gruppo puntuale di simmetria, che è per definizione un gruppo di simmetria che lascia 'fermo' un punto del reticolo (rotazioni e inversioni).

Le rotazioni costituiscono, insieme alle inversioni, l'eventuale cosiddetto 'gruppo puntuale' per un reticolo.

Si dimostra che affinché sia rispettata la definizione di reticolo (ripetizione di volumetti uguali,

senza vuoti e senza sovrapposizioni) sono possibili solo rotazioni di $2\pi/2$; $2\pi/3$; $2\pi/4$ oppure $2\pi/6$, o loro multipli.

Dimostrazioni

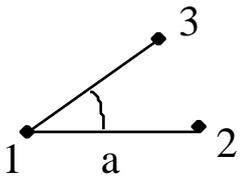
- Cominciamo col dimostrare che non vi possono essere rotazioni di un angolo più piccolo di $2\pi/6$ che siano operazioni di simmetria.

Supponiamo per assurdo che esista una rotazione di un angolo $< 2\pi/6$ che riporti il reticolo in se.

Consideriamo il punto reticolare che è centro della rotazione.

Consideriamo un altro punto reticolare che sia suo primo vicino, e sia a la loro distanza.

Per definizione deve esistere un terzo punto reticolare nel punto in cui si verrebbe a trovare il secondo, dopo una rotazione di θ attorno al primo :



Questa situazione porta ad un assurdo : se l'angolo è $< 2\pi/6$, la distanza 2-3 deve essere minore di a (distanza 1-2) e questo è in contraddizione col fatto che 1 e 2 sono primi vicini.

Notare che la proprietà di 'essere primo vicino' è reciproca, per definizione di reticolo.

Infatti, innanzitutto, per l'ipotesi che il reticolo è periodico, se 2 è primo vicino di 1, deve esistere un punto 0, a sinistra di 1 sulla stessa retta 1-2, alla stessa distanza. Se per definizione tutti i punti reticolari sono tali da avere le stesse proprietà fisiche, e "osservare lo stesso 'cielo' ", vuol dire che se 1 'vede' 2 come primo vicino alla sua destra, e 0 come primo vicino alla sua sinistra, alla stessa distanza a , 2 deve avere come primo vicino alla sua sinistra 1, e dunque non può 'vedere' 3 come primo vicino!

- Occorre adesso dimostrare che non esiste la rotazione di simmetria di $2\pi/5$. Per fare questo potremmo semplicemente mostrare che non si riesce a 'tassellare' il piano con dei pentagoni.

Esistono dimostrazioni più rigorose...

L'insieme delle trasformazioni di simmetria spaziale di un reticolo (traslazionali e puntuali) viene detto *gruppo spaziale di simmetria*.

* Cristalli

A questo punto dalla considerazione del solo reticolo (astratto) si passa a considerare il cristallo, cioè la disposizione fisica degli atomi nello spazio.

La questione rilevante è che tanti cristalli diversi hanno lo stesso reticolo.

Individuato il reticolo, bisogna vedere come 'sono disposti' gli atomi al suo interno.

In particolare, considerando la sola cella elementare, la disposizione degli atomi al suo interno si chiama *base*.

Quando si passa dal considerare il reticolo al considerare il cristallo, alcune operazioni di simmetria potrebbero venire meno, perché la presenza della base può rompere delle simmetrie che il reticolo invece ha.

Per questo motivo, per ogni reticolo esistono diversi possibili gruppi di simmetria, a cominciare col cosiddetto *gruppo oloedrico* che è il gruppo di simmetria più grande (del cristallo), e che coincide col gruppo di simmetria del reticolo, per poi 'scendere' man mano a gruppi di simmetria più piccoli (sottogruppi), che sono relativi a cristalli che hanno quello stesso reticolo, ma hanno una base che rompe alcune simmetrie.

I cristalli che hanno come gruppo di simmetria il gruppo oloedrico sono (almeno) i cristalli che

hanno gli atomi (tutti uguali) solo nei siti reticolari (non so se ce ne sono altri).

Notare che reticoli diversi possono condividere lo stesso gruppo oloedrico.

Ad esempio, a tre dimensioni, abbiamo 14 possibili reticoli di Bravais, ma solo 7 gruppi oloedrici!

Osserviamo che a partire dal gruppo oloedrico, se si elimina una qualche simmetria non è detto che l'insieme delle operazioni di simmetria rimanenti formino ancora gruppo, e dunque dato un gruppo oloedrico ci sono solo alcuni possibili sottogruppi.

Dunque in definitiva la classificazione dei cristalli si fa in base al gruppo di simmetria del cristallo.

Per i cristalli bidimensionali abbiamo detto che esistono 5 reticoli di Bravais, e questi danno luogo a *17 gruppi spaziali*.

Per i cristalli tridimensionali, abbiamo detto che esistono 14 possibili reticoli, e da questi si dimostra che è possibile ottenere (solo) *230 possibili gruppi spaziali*.

Di questi 230 gruppi spaziali 7 sono gruppi oloedrici, e definiscono i cosiddetti 7 'sistemi cristallini', mentre gli altri sono ottenuti da questi togliendo delle simmetrie, in modo però che l'insieme di (trasformazioni di) simmetrie rimanenti formino ancora un gruppo.

• Descrizione di reticoli e cristalli

Dopo aver spiegato quali sono i criteri per la classificazione dei cristalli, vediamo adesso quali sono i reticoli di Bravais e diamo alcuni esempi di gruppi spaziali di simmetria e di cristalli.

* Cristalli unidimensionali

Ad una dimensione esiste un solo reticolo di Bravais, la cui cella elementare è un segmento, che si ripete lungo la retta.

Le operazioni di simmetria possibili sono le traslazioni, che danno origine ad un gruppo di traslazioni, e poi le inversioni. Dunque esistono due gruppi spaziali : il gruppo oloedrico, formato da traslazioni e riflessioni, e il gruppo delle sole traslazioni, nel caso di cristalli la cui base rompe la simmetria per riflessione.

* Cristalli bidimensionali

+ reticoli di Bravais bidimensionali

vediamo dapprima quali sono i **cinque** possibili reticoli bidimensionali, classificandoli in base alla cella unitaria.

Per definire la cella unitaria si forniscono i due vettori indipendenti e l'angolo tra di essi.

+ *reticolo obliquo* : la cella elementare è un parallelogramma : i moduli dei due vettori sono diversi, e l'angolo compreso non è retto.

I possibili gruppi di simmetria sono solo :

il gruppo 1, formato dalla sola operazione d'identità, e

il gruppo 2, formato dall'operazione d'identità e dalla rotazione di π attorno ad un asse

perpendicolare al piano. Notiamo che quando ci si restringe al piano, la rotazione di π attorno ad un asse perpendicolare al piano coincide con l'operazione di inversione.

+ *reticolo rettangolare semplice* : i moduli dei due vettori che definiscono la cella unitaria sono diversi, ma adesso l'angolo compreso è retto.

I possibili gruppi di simmetria sono :

il gruppo

+ *reticolo rettangolare centrato* :

'visivamente' si tratta di un rettangolo con al centro un punto reticolare 'in più'. Ma questo, in termini di vettori di traslazione elementare, significa un vettore 'lungo il lato corto', e l'altro 'che punta al centro'.

+ *reticolo quadrato* :

vettori uguali e perpendicolari

+ *reticolo esagonale* :

attenzione che occorre un punto reticolare al centro degli esagoni.

I vettori di traslazione elementare sono uguali e formano un angolo di $2\pi/6$ (due lati di un triangolo equilatero).

* Cristalli tridimensionali

I reticoli di Bravais a tre dimensioni sono 14.

Ci sono 7 gruppi di simmetria oloedrici, che danno il nome ai 7 **sistemi cristallini** :

triclino	(1 reticolo)
monoclino	(2 reticoli : ...)
ortorombico	(4 reticoli : ...)
tetragonale	(2 reticoli : ...)
trigonale	(1 reticolo)
esagonale	(1 reticolo)
cubico	(3 reticoli : semplice, corpo centrato, facce centrate).

Da questi gruppi oloedrici discendono in totale 230 possibili gruppi spaziali.

Il Bassani dice che un modo induttivo e rigoroso per costruirli tutti è di partire dai 32 *gruppi puntuali*.

+ reticoli di Bravais tridimensionali

Riguardo ai reticoli, esistono 14 possibili reticoli cristallini (reticoli di Bravais).

Per descriverli, anziché descrivere la cella unitaria, risulta più facile 'per l'occhio' descriverli utilizzando una cosiddetta '*cella convenzionale*' che è più grande della cella unitaria.

(notare che la cella convenzionale non è una cella elementare. Infatti tra l'altro ha un volume più grande della cella unitaria)

La cella convenzionale è una cella che ha la forma di un solido regolare, che ha punti reticolari negli spigoli, e che comprende in generale al suo interno degli altri punti reticolari.

Per i disegni vedi Bassani pag 34-35.

* esempi di cristalli

Salgemma (NaCl)

Il salgemma cristallizza in una struttura che non è un reticolo, ma è la sovrapposizione di due reticoli.

In particolare sia gli anioni (Na^+) che i cationi (Cl^-) si dispongono ai vertici di un reticolo **cubico a facce centrate**, e un reticolo rispetto all'altro è shiftato di mezza distanza reticolare in una delle tre direzioni, cioè con un vettore di spostamento

$$\frac{a}{2} (1, 0, 0).$$

In questo modo ogni atomo ha sui 6 lati atomi della specie opposta (scacchiera tridimensionale).

Zincoblenda (ZnS)

Come per il salgemma, si tratta di due reticoli sovrapposti.

In particolare entrambe le specie atomiche formano un reticolo **cubico a facce centrate**, ma questa volta l'uno rispetto all'altro è traslato lungo la diagonale del cubo, per una lunghezza pari ad 1/4 della diagonale, e cioè il vettore di traslazione del secondo reticolo rispetto al primo è :

$$\frac{a}{4} (1, 1, 1).$$

Ogni atomo è al centro di un tetraedro regolare di atomi di tipo opposto.

Diamante (C)

La struttura è la stessa della zincoblenda (doppio reticolo **cubico a facce centrate**), solo che qui gli atomi sono tutti dello stesso tipo (carbonio).

Coefficiente di impacchettamento

[...]

• Reticolo reciproco

(questa prima parte è presa dall'Ascroft)

Consideriamo il sistema quantistico dell'elettrone che si muove nel reticolo (potenziale periodico). L'equazione di Schrödinger del sistema è un'equazione differenziale, e quindi le autofunzioni di base per lo spazio delle soluzioni saranno degli esponenziali, ovvero delle onde piane, cioè della forma

$$e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}}$$

dove \vec{k} è il vettore d'onda dell'onda piana e \vec{r} è il vettore di posizione.

Cerchiamo sotto quali condizioni queste funzioni hanno la stessa periodicità del reticolo.

Sappiamo che tutti i punti del reticolo sono raggiunti dal vettore

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

dove \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 sono i vettori di traslazione elementare e n_1 , n_2 e n_3 possono assumere tutti i valori interi relativi.

Allora la condizione che l'onda piana abbia la stessa periodicità del reticolo è :

$$e^{i \vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = e^{i \vec{G} \cdot \vec{r}} \quad \forall \vec{r}, \forall \vec{R}$$

con \vec{G} opportuno vettore d'onda (chiaro che cerchiamo gli opportuni valori di \vec{G} che rendono vera la relazione per qualunque posizione \vec{r} e per tutti i siti reticolari \vec{R}).

Dividendo tutto per l'esponenziale al secondo membro la relazione diventa :

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1 \quad \forall \vec{R} \quad (\text{relazione di periodicit\`a}).$$

Questa condizione porta ad un insieme di vettori \vec{G} che appunto la soddisfano, e che formano un reticolo detto reticolo reciproco, in uno spazio di vettori d'onda.

(qui segue il prof, che in pratica ha sviluppato la dimostrazione)

Dimostriamo che i vettori d'onda

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

con m_1 , m_2 e m_3 interi relativi e

$$\vec{b}_1 = 2 \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_2 = 2 \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_3 = 2 \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)}$$

soddisfano la propriet\`a di periodicit\`a dell'onda piana (\vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 sono i vettori di traslazione elementare del 'reticolo diretto' in questione).

Intanto osserviamo che

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2 \quad i,j$$

infatti ad esempio

$$1) \quad \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = 2 \frac{(\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3) \cdot \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} = 2$$

mentre

$$2) \quad \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_2 = 2 \frac{(\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3) \cdot \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} = 0.$$

- La prima relazione, se si sceglie $i=j=1$ è immediata.

Per verificare gli altri casi basta usare la proprietà 'ciclica' del prodotto misto

$$(\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c} = (\vec{c} \wedge \vec{a}) \cdot \vec{b} = (\vec{b} \wedge \vec{c}) \cdot \vec{a}$$

e quindi ad esempio

$$\vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2 = 2 \frac{(\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1) \cdot \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} = 2 \frac{(\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1) \cdot \vec{a}_2}{(\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1) \cdot \vec{a}_2} = 2 \quad .$$

- Per dimostrare la seconda relazione basta osservare che il prodotto vettoriale $\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3$ è sicuramente perpendicolare ad \vec{a}_2 , e dunque il prodotto scalare è nullo.

Osserviamo che i vettori di traslazione elementare non sono in generale perpendicolari.

Fatta questa osservazione è facile dimostrare la relazione di periodicità

$$e^{i \vec{G} \cdot \vec{R}} = 1$$

dove

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

e

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

Infatti, se esplicitiamo il prodotto scalare che compare all'argomento dell'esponenziale si ha

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = (m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3) \cdot (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3)$$

usando una notazione compatta con le sommatorie si ha

$$= \left(\sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^3 m_j \vec{b}_j \right) = \sum_{i,j} n_i m_j (\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j)$$

(abbiamo usato la linearità del prodotto scalare)

$$= \sum_{i,j} n_i m_j 2 \quad \sum_{i,j} = \sum_i n_i m_i 2$$

ricapitolando

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = \sum_i n_i m_i 2 \quad .$$

Se adesso osserviamo che gli n_i e gli m_i sono interi relativi, concludiamo che in questo modo

l'argomento dell'esponenziale è sempre un multiplo intero di 2π , e quindi la relazione di periodicità è sempre soddisfatta.

Abbiamo dimostrato che i vettori \vec{G} soddisfano alla condizione.

È facile dimostrare per assurdo che sono gli unici a soddisfarla.

Infatti, se esistessero dei vettori diversi da quelli 'di tipo \vec{G} ', si potrebbero scrivere come

$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$ con almeno uno dei coefficienti non intero. Ma in questo caso si potrebbero sempre trovare dei valori degli n_i tali da rendere la quantità $2\pi \sum n_i m_i$ non intera, e dunque la 'relazione di periodicità' non soddisfatta per tutti gli \vec{R} .

Ricapitolando

Abbiamo definito un insieme di vettori $\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$ che se presi come vettori d'onda delle onde piane, le rendono periodiche sul reticolo diretto (reticolo di Bravais).

Dunque queste onde piane possono essere prese come funzioni d'onda per gli elettroni nel reticolo, perché hanno la stessa periodicità del reticolo.

Possiamo dire che questi vettori \vec{G} definiscono un altro reticolo, nello spazio dei vettori d'onda, che chiameremo *reticolo reciproco* del reticolo (diretto) di partenza.

• Cella unitaria del reticolo reciproco

Come si può vedere dalla definizione di \vec{G} , anche il reticolo reciproco ha dei vettori di traslazione elementare, e dunque una cella unitaria.

Vediamo che il suo volume è

$$V_r = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \wedge \vec{b}_3) \quad (\text{volume della cella unitaria del reticolo reciproco}).$$

Se si esplicitano i vettori \vec{b}_i in funzione dei vettori di traslazione elementare del reticolo diretto si scopre la seguente relazione tra volume della cella elementare del reticolo diretto e del reticolo reciproco :

$$V_r = \frac{(2\pi)^3}{V_c}$$

i due volumi sono dunque inversamente proporzionali!

Questo ha delle analogie con i periodi di una funzione e della sua trasformata di Fourier.

• Sviluppo in serie di Fourier

* proprietà delle onde piane

Dimostriamo che le onde piane che abbiano come vettore d'onda i vettori (di traslazione che individuano i 'siti') del reticolo reciproco sono tra loro ortogonali :

$$\frac{1}{V_c} \int_{V_c} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{-i\vec{G}'\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \delta_{\vec{G},\vec{G}'}$$

cioè

$$\frac{1}{V_c} \int_{V_c} e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \delta_{\vec{G},\vec{G}'}$$

Vediamo che per definizione di reticolo il vettore $\vec{G}'' = \vec{G} - \vec{G}'$ appartiene ancora al reticolo reciproco, e inoltre si ha che $\delta_{\vec{G},\vec{G}'} = \delta_{\vec{G}'',0}$, allora la relazione da dimostrare diventa

$$I = \frac{1}{V_c} \int_{V_c} e^{i\vec{G}''\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \delta_{\vec{G}'',0}$$

Esplicitando il vettore del reticolo reciproco si ha :

$$I = \frac{1}{V_c} \int_{V_c} e^{i(m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3)\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$

Adesso facciamo un cambio di variabile :

$$\vec{r} = x \vec{a}_1 + y \vec{a}_2 + z \vec{a}_3$$

dove \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 sono i tre vettori di traslazione elementare del reticolo diretto.

Poiché l'integrale è esteso alla cella elementare, x, y e z devono variare tra 0 e 1.

Infine, per il differenziale si ha :

$$d\vec{r} = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3) dx dy dz = V_c dx dy dz$$

(il fattore è lo jacobiano della trasformazione)

Allora si ha :

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{V_c} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 e^{i(m_1\vec{b}_1)\cdot(x\vec{a}_1)} V_c dx dy dz \\ &= \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 e^{i m_1 x (\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1)} dx dy dz \end{aligned}$$

ma abbiamo visto in precedenza che

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2 \delta_{i,j}$$

e dunque

$$\begin{aligned}
 I &= \int_0^1 dx \int_0^1 dy \int_0^1 dz e^{2i\pi m_i x_i} \\
 &= \int_0^1 dx e^{2i\pi m_1 x} \int_0^1 dy e^{2i\pi m_2 y} \int_0^1 dz e^{2i\pi m_3 z}
 \end{aligned}$$

ma a questo punto è facile vedere che, poiché l'esponenziale immaginario è una funzione periodica di periodo 2, tutti e tre gli integrali, sull'intervallo [0,1], sono nulli, tranne nel caso in cui tutti e tre gli m_i sono contemporaneamente nulli.

In altre parole abbiamo dimostrato che

$$I = \delta_{\vec{G}, 0}$$

Si dimostra che l'insieme delle funzioni

$$\left\{ e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \right\}_{\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3}$$

oltre ad essere ortogonale è completo.

Questo comporta che tale sistema di funzioni può essere usato come **base** per lo sviluppo in serie di Fourier delle **funzioni periodiche sul reticolo diretto**.

Più esplicitamente si ha che se

$$f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{periodicità sul reticolo diretto})$$

con \vec{R} appartenente al reticolo diretto, allora la funzione si può sviluppare come

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

dove la somma è estesa a tutti i vettori del reticolo reciproco, e i coefficienti sono

$$C_{\vec{G}} = \frac{1}{V_C} \int_{V_C} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} f(\vec{r}) d\vec{r}.$$

La convergenza sarà puntuale, uniforme o in media a seconda delle proprietà della $f(\vec{r})$.

E' facile dimostrare che il reticolo reciproco del reticolo reciproco è il reticolo diretto di partenza. In altre parole la relazione di reciprocità tra i due reticoli è 'a doppio senso'.

Da questo fatto discende che una funzione periodica sul reticolo reciproco si può sviluppare in serie di Fourier, usando come base delle onde piane che abbiano come vettore d'onda i vettori del reticolo diretto. Cioè, se

$$f(\vec{k}) = f(\vec{k} + \vec{G}) \quad \forall \vec{G} \in \text{ret. rec.}$$

allora

$$f(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} C_{\vec{R}} e^{i\vec{R} \cdot \vec{k}}$$

dove la somma è estesa a tutti i vettori del reticolo reciproco, e i coefficienti sono

$$C_{\vec{R}} = \frac{1}{V_r} \int V_r e^{-i\vec{R} \cdot \vec{k}} f(\vec{k}) d\vec{k}.$$

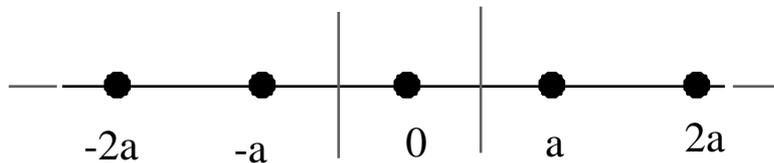
• **Zona di Brillouin**

La zona di Brillouin non è altro che la cella di Wigner (vedi) del reticolo reciproco.

Ricordiamo che la cella di Wigner è una particolare ‘cella elementare’ del reticolo (non la più piccola, cioè non la cella unitaria).

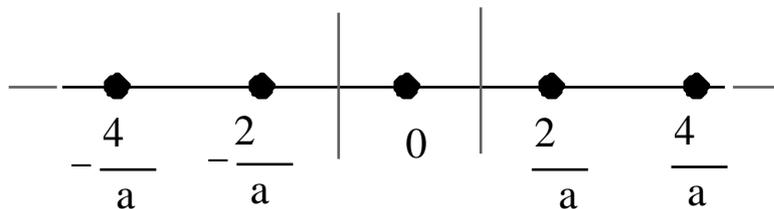
Dunque tra i volumi della cella di Wigner e della corrispondente zona di Brillouin esiste la stessa relazione di inversa proporzionalità che abbiamo visto in generale.

Per esempio vediamo il reticolo unidimensionale :



la cella di Wigner è l'intervallo $[-a/2, a/2]$.

Il reticolo reciproco è :



e dunque la zona di Brillouin è l'intervallo $[-\pi/a, \pi/a]$

• **Teorema sui piani reticolari**

Si definisce piano reticolare di un reticolo un piano che contiene punti reticolari.

Si definisce famiglia di piani reticolari un insieme di piani reticolari paralleli, equidistanti e tali che ogni punto reticolare appartiene ad un piano della famiglia.

Teorema (al prof interessa solo l'enunciato)

a) data una famiglia di piani reticolari con spaziatura d , il vettore $\vec{G} = \frac{2}{d} \hat{n}$ (dove \hat{n} è il versore normale alla famiglia di piani reticolari) è un vettore del reticolo reciproco, ed in particolare è il vettore del reticolo reciproco con il modulo più piccolo tra quelli con quella direzione ortogonale ai piani reticolari in questione.

b) viceversa, dato un vettore del reticolo reciproco

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

e indicato con \vec{G}_0 quello di più piccolo modulo tra i vettori del reticolo reciproco paralleli a \vec{G} , esiste sempre una famiglia di piani reticolari perpendicolari a questi vettori, e con spaziatura pari a

$$d = \frac{2}{|\vec{G}_0|}.$$

Per trovare \vec{G}_0 a partire da \vec{G} basta mettere in evidenza il massimo comun divisore dei coefficienti, che chiameremo k :

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 = k \left(r_1 \vec{b}_1 + r_2 \vec{b}_2 + r_3 \vec{b}_3 \right)$$

$$\vec{G}_0 = r_1 \vec{b}_1 + r_2 \vec{b}_2 + r_3 \vec{b}_3.$$

- Commenti

questo teorema stabilisce una corrispondenza biunivoca tra i vettori del reticolo reciproco (o comunque quelli con il più piccolo modulo in una certa direzione, dunque i “vettori di traslazione elementare” del reticolo reciproco) e i piani reticolari.

Infatti i tre coefficienti r_1 , r_2 e r_3 del vettore \vec{G}_0 sono i coefficienti che definiscono la famiglia di piani reticolari.

Questi tre coefficienti sono detti *indici di Miller*.

INDICE

- Cristallo 1
- Reticolo cristallino 1
- Cella elementare (o primitiva) 1
- Cella unitaria 2
- Cella di Wigner 2
- Criteri di classificazione dei cristalli 2
 - * Reticoli 2
 - * Gruppi di simmetria 3
 - gruppo di simmetria per traslazione 3
 - gruppo puntuale di simmetria 3
 - gruppo spaziale di simmetria 4
 - * Cristalli 4
 - base 4
- 5
- Descrizione di reticoli e cristalli 5
 - * Cristalli unidimensionali 5
 - * Cristalli bidimensionali 5
 - + reticoli di Bravais bidimensionali 6
 - * Cristalli tridimensionali 6
 - + reticoli di Bravais tridimensionali 7
 - cella convenzionale 7
 - * esempi di cristalli 7
 - Salgemma (NaCl) 7
 - Zincoblenda (ZnS) 8
 - Diamante (C) 8
- Reticolo reciproco 8
- Cella unitaria del reticolo reciproco 11
- Sviluppo in serie di Fourier 12
- Zona di Brillouin 14
- Teorema sui piani reticolari 15
 - indici di Miller 16