Il Reticolo Reciproco (Ewald, 1912, tesi di laurea)

- Costruzione geometrica astratta, basata sull'algebra vettoriale.
- Permette di interpretare *quantitativamente* osservazioni fisiche sperimentali, come gli 'spettri' di diffrazione di raggi X, elettroni, neutroni (da cui si ottengono le strutture cristalline e molecolari), o il comportamento degli elettroni nei solidi (spazio **k**)

Assiomaticamente,
il reticolo reciproco può essere costruito a partire dai vettori di base **a**, **b** e **c** del reticolo diretto o reale.

Alternativamente,
può essere introdotto collegando i concetti di zone (e assi) con piani (ed indici di Miller) in modo biunivoco:

- Dato che una famiglia di piani è univocamente caratterizzata dall'unica direzione della **normale** ai piani (Bravais, 1950, '*assi polari*' (!)), ad ogni famiglia di piani (*reale*) viene associato un **vettore** (*reciproco*).

- Vettori (o punti) reciproci definiscono anch'essi un reticolo (reciproco), ogni punto del quale rappresenta una famiglia di piani.

- Il vantaggio di questa costruzione è che mette in luce la relazione tra famiglie di piani, la legge di Bragg e la geometria e direzione di raggi diffratti o riflessi da un solido cristallino.

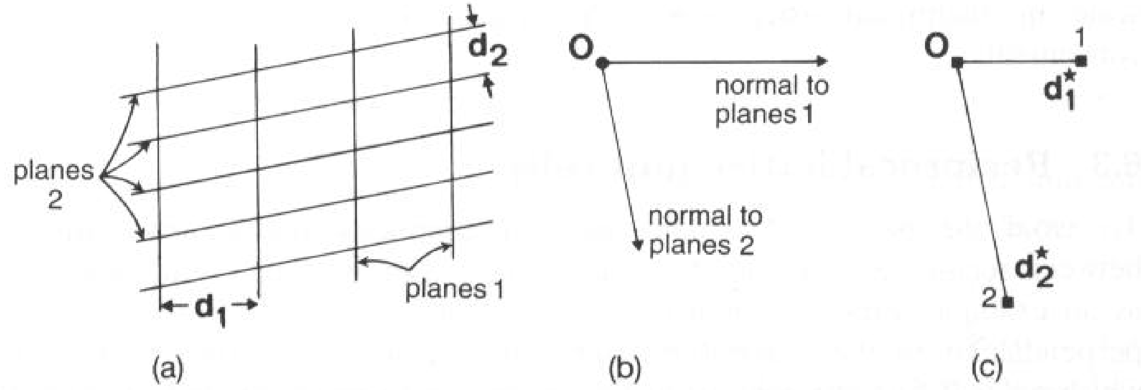


Fig. 6.1. (a) Traces of two families of planes 1 and 2 (perpendicular to the plane of the paper), (b) the normals to these families of planes drawn from a common origin and (c) definition of these planes in terms of the reciprocal (lattice) vectors $\mathbf{d}_1^*$ and $\mathbf{d}_2^*$, where $\mathbf{d}_1^* = K/d_1$, $\mathbf{d}_2^* = K/d_2$, K being a constant.

Una famiglia di piani qualsiasi è caratterizzata da:
Orientazione nel cristallo (1) e Distanza tra i piani (2)

Problema:
Come costruire un diagramma che traduca la figura in (a) in una diversa, ma più semplice, che contenga tutte le informazioni necessarie per ricostruire (a)?

Ovvero, come costruire il reticolo *reciproco* dato il reticolo *diretto o reale*?

Regole di costruzione del reticolo reciproco:

- Si prende un'origine comune, da cui partono i vettori che caratterizzano le normali ai piani.
- Si troncano i vettori a valori $\mathbf{d_1*}$ e $\mathbf{d_2*}$, lunghi K/d_1 e K/d_2
- K è una costante arbitraria, presa unitaria o, parlando di diffrazione di raggi X, K = λ
- Questi vettori $\mathbf{d_1*}$ e $\mathbf{d_2*}$ sono vettori del reticolo reciproco, le cui lunghezze si misurano in $[\text{Lunghezza}]^{-1}$, *p.es. Ångstroms reciproci* $Å^{-1}$, o *picometri reciproci*, pm^{-1}.
- P.es., se $d_1 = 0.5Å$ e K = 1, $|\mathbf{d_1*}| = 1 / 0.5Å = 2.0\ Å^{-1}$
- A vettori lunghi reali corrispondono vettori corti reciproci (e viceversa).

Costruzione delle celle unitarie del reticolo reciproco

esemplificato per il sistema monoclino, con **a** e **c** nel piano

Si vuole determinare una base **a*, b*** e **c*** per lo **spazio** reciproco, in modo che ogni vettore reciproco sia esprimibile come combinazione lineare dei vettori di base reciproci.

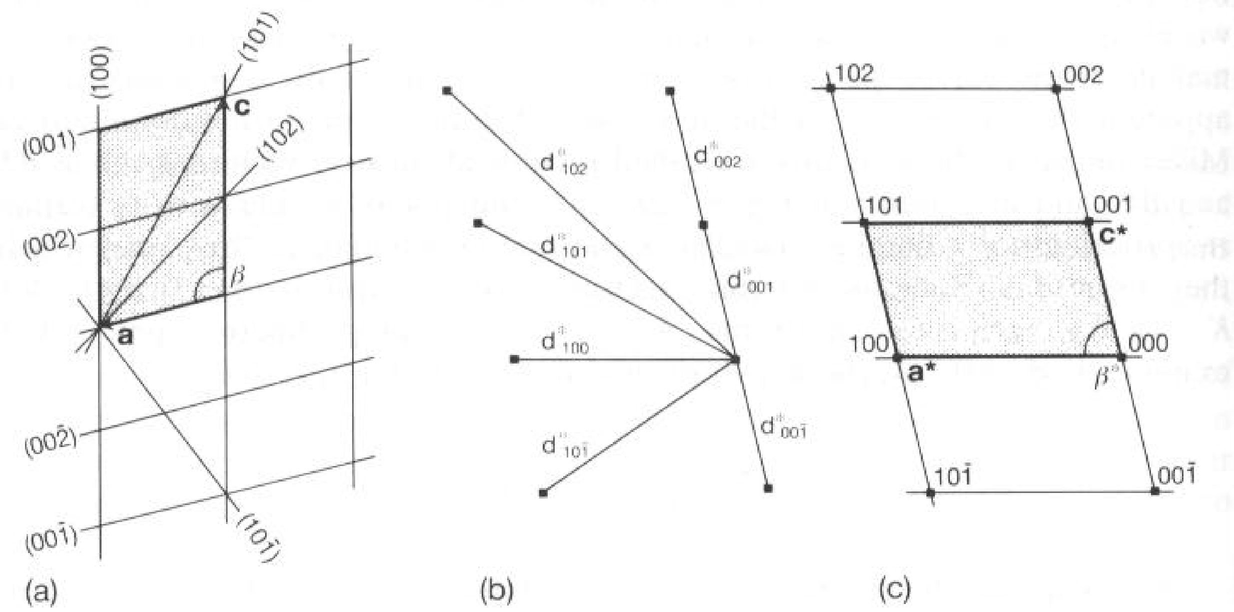


Fig. 6.2. (a) Plan of a monoclinic *P* unit cell perpendicular to the *y*-axis with the unit cell shaded. The traces of some planes of type {*h*0*l*} (i.e. parallel to the *y*-axis) are indicated, (b) the reciprocal (lattice) vectors, $\mathbf{d}^*_{hkl}$ for these planes and (c) the reciprocal lattice defined by these vectors. Each reciprocal lattice point is labelled with the indices of the plane it represents and the unit cell is shaded. The angle β^* is the complement of β.

In (a) sono indicate:

- La cella reale di base (**a**, **c**), con angolo interassiale β
- Le tracce di diversi piani di tipo (h0l), cioè in zona con **b**, sono anche indicate tracce di piani ‘fittizi’ a cui sono assegnati indici di Laue (tipo 002, e 00-2)
- d_{hkl} **reali** corti lunghi per indici di Miller alti: $d_{002} < d_{001}$

In (b) e (c) sono mostrati:

- I vettori reciproci d* per ogni famiglia di piani, costruiti secondo le direzioni delle normali e con $d_{hkl}* = k/d_{hkl}$
- Vettori reciproci lunghi per indici di Miller alti: $d*_{002} > d*_{001}$
- I punti finali dei vettori reciproci costituiscono anch'essi un reticolo (il reticolo reciproco) la cui cella unitaria reciproca è caratterizzata dai vettori $\mathbf{a^*} = \mathbf{d^*_{100}}$ e $|\mathbf{a^*}| = 1/d_{100}$; $\mathbf{c^*} = \mathbf{d^*_{001}}$ e $|\mathbf{c^*}| = 1/d_{001}$
- I vettori **a*** e **c*** non sono paralleli ad **a** e **c**, dato che le normali ai piani (100) e (001), nel reticolo monoclino non lo sono!

Estendendo nella terza dimensione, **b*** sta lungo la normale ai piani (010), ovvero esce dal foglio e coincide in orientazione (non in lunghezza) con **b** nel caso monoclino!

- Quindi in generale, l'orientazione di **a** e **a*** non è la stessa (né per **b** e **c**)
- Anche gli angoli interassiali cambiano (nel monoclino, $\beta^* = 180-\beta$)
- Solo per sistemi retti (cubico, ortorombico e tetragonale) gli angoli si mantengono retti e le direzioni **a/a*** (e **b/b***; **c/c***) coincidono!

Qualsiasi vettore nello spazio reciproco sarà quindi combinazione lineare dei vettori di base **a***, **b*** e **c***, secondo:

$$\mathbf{r^*} = \mathbf{d^*_{hkl}} = h\mathbf{a^*} + k\mathbf{b^*} + l\mathbf{c^*}$$

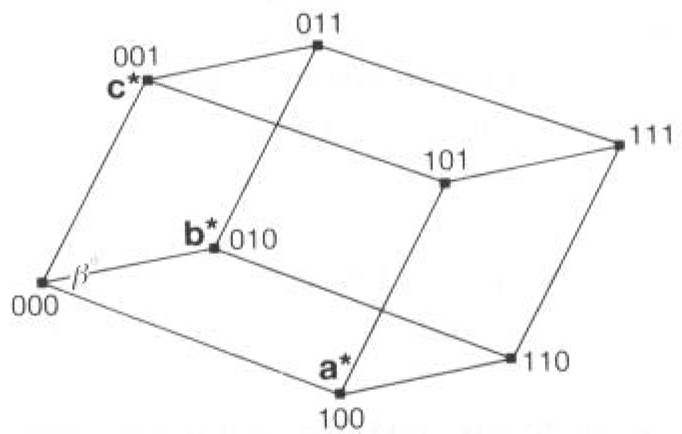
Esempio: per la famiglia di piani (102) di fig. (a),

$$\mathbf{d^*_{102}} = 1\mathbf{a^*} + 0\mathbf{b^*} + 2\mathbf{c^*}$$

- La terna (hkl), che nello spario **diretto** è associata ad una famiglia di piani paralleli, nello spazio **reciproco** indica le componenti del vettore $\mathbf{d}^*_{\mathbf{hkl}}$ ad essi associato.

- Nello spazio diretto, $\mathbf{r}_{\mathbf{uvw}} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$
  I simboli [uvw] di una direzione sono le componenti di un vettore **reale**

- Nello spazio reciproco, $\mathbf{d}^*_{\mathbf{hkl}} = h\mathbf{a^*} + k\mathbf{b^*} + l\mathbf{c^*}$
  Gli indici di Miller (hkl) sono le componenti di un vettore **reciproco**



Cella unitaria RECIPROCA di un cristallo monoclino:

- E' ancora monoclina, e possiede ai vertici terne *intere*.
- Ogni vertice rappresenta una famiglia di piani reali
- L'origine è contrassegnata dalle 'coordinate reciproche' 000, per cui $d^*_{000} = 0\mathbf{a^*} + 0\mathbf{b^*} + 0\mathbf{c^*}$ e $d_{000} = 1/d^*_{000} = \infty$
- Piano reale con indici di Laue ($\infty\infty\infty$)

Celle unitarie reciproche per cristalli cubici:

- In cristalli con assi ortogonali, le direzioni **a/a*** (e **b/b***; **c/c***) coincidono: quindi: $\mathbf{a}\cdot\mathbf{b} = 0$, $\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}^* = 0$, etc.
- In cristalli cubici primitivi, la cella reciproca è anch'essa cubica P
- Ma per cristalli cubici con centrature I ed F cosa succede?

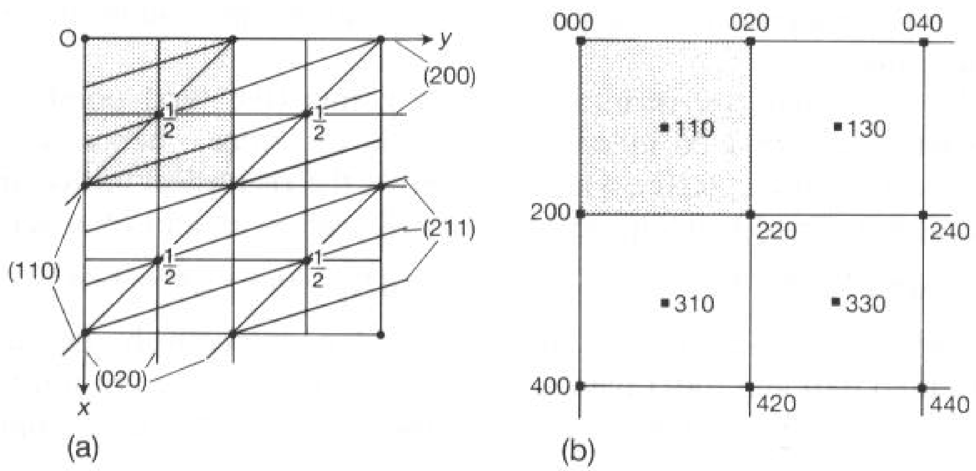


Fig. 6.4. (a) Plan of a cubic *I* crystal perpendicular to the *z*-axis and (b) pattern of reciprocal lattice points perpendicular to the *z*-axis. Note the cubic *F* arrangement of reciprocal lattice points in this plane.

In (a): Cella cubica I **reale** (nel piano xy) con tracce di piani **reali** (hk0)

- La presenza di punti reticolari addizionali al centro della cella impone, come primo set di piani reticolari reali normali ad *x*, non (100), ma (200).
- Si deduce che il vettore reciproco in questa direzione sarà $\mathbf{d}^*_{200}$ e non $\mathbf{d}^*_{100}$
- Lo stesso vale per y e z; i vettori reciproci nelle tre direzioni saranno $\mathbf{d}^*_{200}$, $\mathbf{d}^*_{020}$ e $\mathbf{d}^*_{002}$
- Tuttavia, nella direzione [110] si incontra la famiglia di piani reticolari reali (110), che genera un punto reticolare reciproco al centro della faccia **a*b*** della cella reciproca.
- Continuando in modo siatematico, si può costruire il reticolo reciproco corrispondente al reticolo reale Cubico I: Tale reticolo è un Cubico F !

- Analogamente, il reticolo reale Cubico F si trasforma nel reticolo reciproco Cubico I !

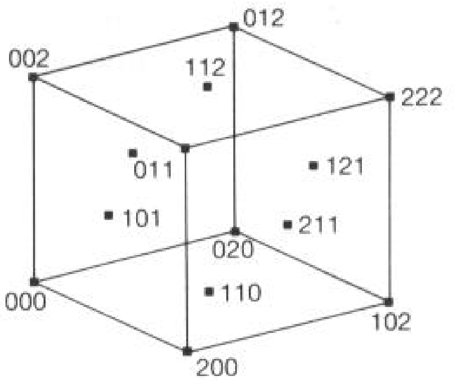


Fig. 6.5. The cubic *F* reciprocal lattice unit cell of the cubic *I* (direct) lattice.

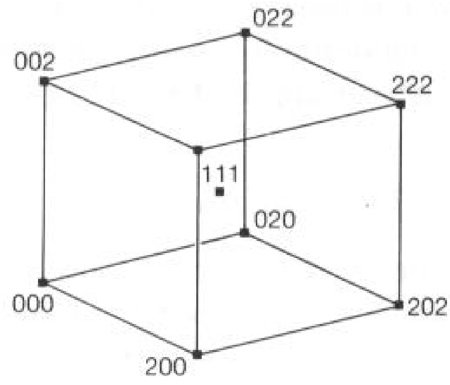


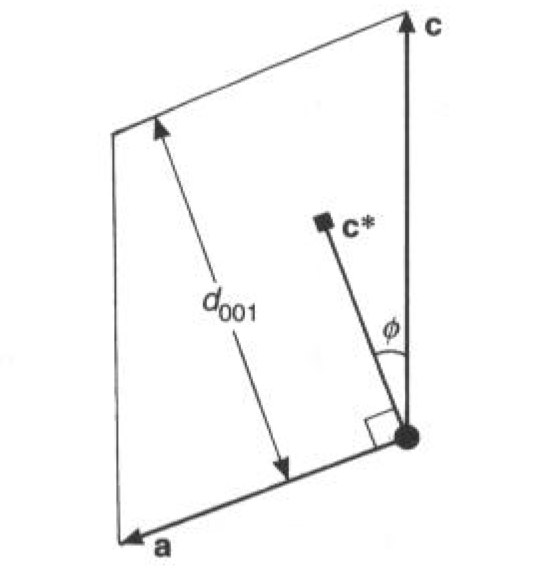
Fig. 6.6. The cubic *I* reciprocal lattice cell of the cubic *F* (direct) lattice.

Ulteriori relazioni utili:

Celle Romboedriche (primitive) Reali	**Celle Romboedriche Reciproche**
$\alpha = 60°$ (cubico F)	$\alpha^* = 109.47°$ (cubico I)
$\alpha = 90°$ (cubico P)	$\alpha^* = 90°$ (cubico P)
$\alpha = 109.47°$ (cubico I)	$\alpha^* = 60°$ (cubico F)

Relazioni geometriche tra spazio reale e spazio reciproco.

- Relazioni fra vettori di base $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ e $\mathbf{a^*}$, $\mathbf{b^*}$ e $\mathbf{c^*}$



Cella monoclina con $\mathbf{a}$ e $\mathbf{c}$ nel piani, $\mathbf{b}$ normale.

Per costruzione, $\mathbf{c^*}$ è normale sia ad $\mathbf{a}$ che a $\mathbf{b}$.
Ovvero: $\mathbf{c^*}\cdot\mathbf{a} = 0$ e $\mathbf{c^*}\cdot\mathbf{a} = 0$

Analogamente, per $\mathbf{a^*}$ e $\mathbf{b^*}$ valgono le:

$\mathbf{a^*}\cdot\mathbf{c} = 0$ e $\mathbf{a^*}\cdot\mathbf{b} = 0$

$\mathbf{b^*}\cdot\mathbf{a} = 0$ e $\mathbf{b^*}\cdot\mathbf{c} = 0$

Invece, per $\mathbf{c}\cdot\mathbf{c^*} = |\mathbf{c}|\,|\mathbf{c^*}| \cos\phi$?
Dato che $|\mathbf{c^*}| = 1/d_{001}$; $|\mathbf{c}| \cos\phi = d_{001}$
$\mathbf{c}\cdot\mathbf{c^*} = |\mathbf{c}|\,|\mathbf{c^*}| \cos\phi = d_{001}/d_{001} = 1$ e anche $\mathbf{a}\cdot\mathbf{a^*} = \mathbf{b}\cdot\mathbf{b^*} = 1$

Quindi, si può definire **spazio reciproco dello spazio reale** (la cui base è costituita da $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$) quello generato dai vettori $\mathbf{a^*}$, $\mathbf{b^*}$ e $\mathbf{c^*}$, tali per cui:

$$\begin{array}{lll}
\mathbf{a\cdot a^* = 1} & \mathbf{a\cdot b^* = 0} & \mathbf{a\cdot c^* = 0} \\
\mathbf{b\cdot a^* = 0} & \mathbf{b\cdot b^* = 1} & \mathbf{b\cdot c^* = 0} \\
\mathbf{c\cdot a^* = 0} & \mathbf{c\cdot b^* = 0} & \mathbf{c\cdot c^* = 1}
\end{array}$$

Definizione Assiomatica

- Il volume di una cella reale è dato da V = $\mathbf{a}\cdot(\mathbf{b}\times\mathbf{c})$

- Dato che $(\mathbf{b}\times\mathbf{c})$ è un vettore parallelo ad $\mathbf{a^*}$ e di modulo uguale all'area della faccia della cella definita da **b** e **c**, $\mathbf{a^*} = (\mathbf{b}\times\mathbf{c})/V = (\mathbf{b}\times\mathbf{c})/\mathbf{a}\cdot(\mathbf{b}\times\mathbf{c})$

- Lo stesso vale per **b*** e **c***

- Se definisco $V^* = \mathbf{a^*}\cdot(\mathbf{b^*}\times\mathbf{c^*})$, posso completare le relazioni che *definiscono* i vettori reciproci.

- $\mathbf{a^*} = (\mathbf{b}\times\mathbf{c})/V$ $\quad\mathbf{b^*} = (\mathbf{c}\times\mathbf{a})/V$ $\quad\mathbf{c^*} = (\mathbf{a}\times\mathbf{b})/V$
- $\mathbf{a} = (\mathbf{b^*}\times\mathbf{c^*})/V^*$ $\quad\mathbf{b} = (\mathbf{c^*}\times\mathbf{a^*})/V^*$ $\quad\mathbf{c} = (\mathbf{a^*}\times\mathbf{b^*})/V^*$

• La regola di addizione

Nello spazio reale:
Siano dati due piani $(h_1k_1l_1)$ e $(h_2k_2l_2)$ che giacciono in una zona. L'indice di Miller di *qualsiasi* altro piano (*HKL*) in zona con questi piani è dato da:

$$H = (mh_1 + nh_2); \quad K = (mk_1 + nk_2); \quad L = (ml_1 + nl_2),$$

con m ed n interi (piccoli);
Ovvero: (*HKL*) è combinazione lineare di $(h_1k_1l_1)$ e $(h_2k_2l_2)$

Nello spazio reciproco:
basta fare la somma vettpriale di due vettori reciproci **d***

$$\mathbf{d^*}_{(mh1+nh2)(mk1+nk2)(nl1+ml2)} = \mathbf{d^*}_{m(h1k1l1)} + \mathbf{d^*}_{n(h2k2l2)}$$

Esempio: $\quad\mathbf{d^*}_{102} = \mathbf{d^*}_{101} + \mathbf{d^*}_{001}$

- La legge di ZONA (o legge di Weiss)

Nello spazio reale:
Se un piano (*hkl*) giace in una zona [*uvw*] (ovvero, se la direzione [*uvw*] è parallela al piano (*hkl*)) allora:

$$hu + kv + lw = 0$$

Nello spazio reciproco:
Un piano reale diventa un vettore reciproco $\mathbf{d^*_{hkl}}$
La direzione reale è caratterizzata da $\mathbf{r_{uvw}}$
Se un piano reale (*hkl*) giace in una zona [*uvw*], allora

$\mathbf{d^*_{hkl}}$ e $\mathbf{r_{uvw}}$ **sono perpendicolari**

Il profotto scalare $\mathbf{d^*_{hkl}} \cdot \mathbf{r_{uvw}} = (h\mathbf{a^*} + k\mathbf{b^*} + l\mathbf{c^*}) \cdot (u\mathbf{a} + v\mathbf{c} + w\mathbf{c}) = 0$

Tenendo conto dei prodotti scalari (*reale* · *reciproco*) = 0 o 1, si trova:

$$\mathbf{d^*_{hkl}} \cdot \mathbf{r_{uvw}} = hu + kv + lw = 0$$

Generalizzazione della legge di Weiss:

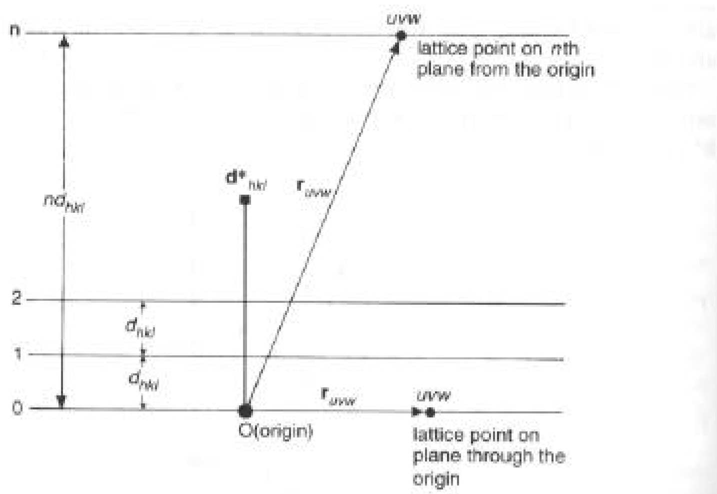


Fig. 6.8. Diagram representing the geometry of the (generalized) zone law. A set of *hkl* planes are drawn 'edge on'. When a lattice point *uvw* lies on a plane through the origin then $hu + kv + lw = 0$; when a lattice point lies on the *n*th plane from the origin then $hu + kv + lw = n$.

Si prenda un punto **reale** uvw (vettore $\mathbf{r_{uvw}}$) che giace sul piano **reale** (*hkl*).

Primo caso:
Il piano **passa** per l'origine O

Per costruzione, $\mathbf{d^*_{hkl}}$ e $\mathbf{r_{uvw}}$ **sono perpendicolari**

$$\mathbf{d^*_{hkl}} \cdot \mathbf{r_{uvw}} = hu + kv + lw = 0$$

Secondo caso:
Il piano **non passa** per l'origine, ma ne è distante nd_{hkl}
(n-esimo piano della famiglia)

La condizione per cui un punto $\mathbf{r_{uvw}}$ sia in questo piano è che le componenti di $\mathbf{r_{uvw}}$ perpendicolari al piano siano uguali a nd_{hkl} ovvero:

$$\mathbf{r_{uvw}} \cdot \mathbf{i} = nd_{hkl}$$

dove **i** è un versore (vettore unitario) perpendicolare ai piani

Per definizione, $\mathbf{i} = \mathbf{d^*_{hkl}} / |\mathbf{d^*_{hkl}}| = \mathbf{d^*_{hkl}}\, d_{hkl}$

$\mathbf{r_{uvw}} \cdot \mathbf{i} = \mathbf{r_{uvw}} \cdot \mathbf{d^*_{hkl}}\, d_{hkl} = nd_{hkl}$, da cui $\mathbf{r_{uvw}} \cdot \mathbf{d^*_{hkl}} = n$

Ovvero: $\mathbf{d^*_{hkl}} \cdot \mathbf{r_{uvw}} = hu + kv + lw = n$

- Valori di spaziature *d* tra piani reali (*hkl*)

$\mathbf{d^*_{hkl}} \cdot \mathbf{d^*_{hkl}} = |\mathbf{d^*_{hkl}}|^2 = 1/d^2_{hkl} = (h\mathbf{a^*}+k\mathbf{b^*}+l\mathbf{c^*}) \cdot (h\mathbf{a^*}+k\mathbf{b^*}+l\mathbf{c^*})$

Dato che solo per sistemi retti $\mathbf{a^* \cdot b^* = a^* \cdot c^* = etc. = 0}$
E ricordando che: $\mathbf{a^* \cdot a^*} = 1/a^2$

$1/d^2_{hkl} = h\mathbf{a^*} \cdot h\mathbf{a^*} + k\mathbf{b^*} \cdot k\mathbf{b^*} + l\mathbf{c^*} \cdot l\mathbf{c^*} = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$

- Angolo ρ tra le normali ai piani $(h_1k_1l_1)$ e $(h_2k_2l_2)$

Dato che $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = |\mathbf{a}|\ |\mathbf{b}| \cos \rho$,

$\cos \rho = \mathbf{d}^*_{h1k1l1} \cdot \mathbf{d}^*_{h2k2l2}\ /\cdot\ |\mathbf{d}^*_{h1k1l1}|\ |\ \mathbf{d}^*_{h2k2l2}\ |$,

che dà una espressione semplificata solo per cristalli cubici.

- Asse di zona all'intersezione di due piani $(h_1k_1l_1)$ e $(h_2k_2l_2)$

E' definito da $\mathbf{r}_{uvw} = \mathbf{d}^*_{h1k1l1} \times \mathbf{d}^*_{h2k2l2}$

con un po' di algebra:

$u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} = \mathbf{a}(k_1l_2-k_2l_1) + \mathbf{b}(l_1h_2-l_2h_1) + \mathbf{c}(h_1k_2-h_2k_1)$

da cui: $u = (k_1l_2-k_2l_1)$; $v = (l_1h_2-l_2h_1)$; $w = (h_1k_2-h_2k_1)$

- Piano contenente due direzioni $[u_1v_1w_1]$ e $[u_2v_2w_2]$

Dato che un piano è definito da $\mathbf{d}^*_{hkl}$,
il prodotto $\mathbf{r}_{u1v1w1} \times \mathbf{r}_{u2v2w2}$ dà:
$h = (v_1w_2-v_2w_1)$; $k = (w_1u_2-w_2u_1)$; $l = (u_1v_2-u_2v_1)$