

Universidade Federal do Ceará

INTRODUÇÃO À DIFRAÇÃO
DE RAIOS-X EM CRISTAIS

Lucas Bleicher
José Marcos Sasaki

Setembro de 2000

Introdução

Quando se fala em raios-x, a primeira aplicação que vem à mente da maioria das pessoas é a radiografia, processo que usa os raios-x para visualizar o interior de objetos (ou de pessoas) ao colocá-los entre uma fonte de raios-x e uma chapa fotográfica. De fato, essa é a mais comum das aplicações desse tipo de radiação e a primeira a ser utilizada desde a descoberta desses raios. Porém, devido ao fenômeno da *difração* de raios-x, é possível estudar materiais a nível atômico, descobrindo e estudando sua estrutura.

Ao se estudar Química e Física no segundo grau, é comum que se estranhe como é possível estudar e determinar modelos para coisas tão pequenas que nenhum tipo de microscópio pode visualizar. Isso se deve ao fato de que, ao longo dos anos, várias técnicas foram surgindo para “observar indiretamente” tais entes, e entre essas técnicas se enquadram a difração de raios-x, os diferentes tipos de espectroscopia, etc.

No presente material, direcionado a quem nunca travou contato com a difração de raios-x, pretendemos mostrar como é possível obter dados de estruturas da ordem de ângstroms através dessa técnica. E o leitor irá verificar que esse tipo de estudo não é difícil de entender, pois

boa parte dele envolve apenas aspectos geométricos simples.

Após um histórico traçado desde a descoberta dos raios-x por Röntgen, será explicada a produção de raios-x, o fenômeno da difração, e como esse fenômeno se relaciona com planos de um cristal. Falaremos mais de cristais na seção seguinte e na próxima, onde o leitor terá contato com a geometria utilizada em cristalografia. E finalmente, na seção mais avançada do material, irá se mostrar o cálculo de intensidade de picos de difração (até lá o leitor já estará a par do significado de *intensidade de picos de difração*).

Este material foi escrito em um nível que pode ser acompanhado por qualquer aluno de graduação. A intenção inicial foi justamente fornecer um material que servisse como primeiro contato com a difração de raios-x para potenciais alunos de iniciação científica nessa área.

Sugestões e críticas a esse material são aceitas e encorajadas. Os autores podem ser contactados através dos seguintes endereços eletrônicos:

bleicher@who.net (Lucas Bleicher)
sasaki@fisica.ufc.br (José Marcos Sasaki)

Histórico

A descoberta dos Raios-X se deu a partir de experimentos com os “tubos catódicos”, equipamentos exaustivamente utilizados em experimentos no final do século XIX que consistiam em um tubo de vidro, ligado a uma bomba de vácuo, onde era aplicada uma diferença de potencial entre dois terminais opostos, gerando uma corrente elétrica dentro do tubo. No final do século XIX, foi estabelecido que os raios provenientes do cátodo eram absorvidos pela matéria e que a sua absorção era inversamente relacionada com a voltagem de aceleração. E mais: incidindo essa radiação em alguns cristais, era provocada a emissão de luz visível, chamada “fluorescência”. Em 1896, Thomson demonstrou que os raios provindos do cátodo eram compostos por pequenas partículas carregadas negativamente, tendo massa aproximadamente igual a $1/1800$ do menor átomo, o Hidrogênio. Essa partícula passou a ser chamada de *elétron*, e teve sua carga absoluta ($1,601 \times 10^{19} C$) medida por Robert Millikan em 1910.

O físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (Fig. 1) passou a estudar os chamados “raios catódicos” (nome utilizado na época para designar o fluxo de elétrons gerado no tubo) em 1894, e no ano seguinte começou a observar a radiação que chamaria de “Raios-X”, por sua natureza desconhecida. Primeiramente, Röntgen verificou que um papel pintado com platino-cianeto de bário na mesma mesa do tubo fluorecia mesmo estando o tubo completamente envolto em papelão preto. A radiação tinha então propriedades semelhantes à da luz, mas não era possível que fosse esse tipo de radiação, já que o experimento havia sido feito com o tubo blindado. Mas depois que o cientista percebeu a sombra de um fio metá-

lico sobre o papel fluorescente, Röntgen passou a pensar na radiação como uma forma de luz invisível.



Figura 1. Wilhelm Conrad Röntgen, físico que primeiramente estudou os Raios-X.

Percebendo que se tratava de algo novo, a radiação passou a ser estudada exaustivamente por ele, e dessa forma descobriu-se suas principais propriedades, como a propagação em linha reta (daí formar sombras bem delimitadas), alta capacidade de penetração, indiferença à campos magnéticos e capacidade de impressionar chapas fotográficas. Tais propriedades ora aconteciam com a luz, ora com os “raios catódicos”. Tentativas de verificar reflexão, refração ou difração foram feitas, sem sucesso. Assim, Röntgen supôs que era algo diferente de todas as radiações conhecidas, chegando a sugerir que fossem ondas eletromagnéticas longitudinais.

Após o estudo da radiação, Röntgen publicou um trabalho sobre a nova radiação e enviou separatas do artigo para vários cientistas influentes da época, acompanhada de algumas radiografias (Fig. 2).



Figura 2. A clássica radiografia feita por Röntgen em 1895, mostrando a mão de sua esposa.

Sua descoberta espalhou-se muito rapidamente, e a sua principal aplicação, a radiografia, passou a ser utilizada pelos hospitais, e, mais tarde, pelas indústrias em todo o mundo. Com seu feito, Röntgen foi premiado com o primeiro prêmio Nobel de Física.

Röntgen já havia verificado que ânodos de metais pesados emitiam raios-x mais penetrantes que aqueles emitidos por ânodos de metais mais leves. Barkla verificou que havia uma *radiação característica* para cada metal utilizado como alvo, o que foi explicado pelo modelo atômico de Niels Bohr (e que será discutido na próxima seção). Tal contribuição rendeu a Barkla o prêmio Nobel de Física em 1917.

O estudo da difração dos raios-X em cristais se deu com Laue a partir de 1912, quando este cientista esteve discutindo aspectos da propagação da luz em cristais com P. P. Ewald, que estava desenvolvendo sua tese de doutorado sobre o assunto. Chamou a atenção de Laue o modelo teórico de Ewald para os cristais, que consistia em pequenos osciladores

espaçados periodicamente em três dimensões, com distâncias da ordem de 10^{-8} cm. Dos experimentos de Röntgen, Laue sabia que o comprimento de onda dos raios-x era dessa ordem. Logo, um cristal serviria como uma grade ideal para a difração dos raios-x. Experimentos foram feitos para detectar o fenômeno, e em 1912 Laue conseguiu obter o primeiro diagrama de difração, utilizando o sulfato de cobre. Aplicando seus conhecimentos sobre a difração da luz por grades de uma e duas dimensões, Laue formulou uma teoria de difração de raios-x para estruturas tridimensionais (cristais), obtendo assim o prêmio Nobel de Física em 1912.

A Produção de Raios-X

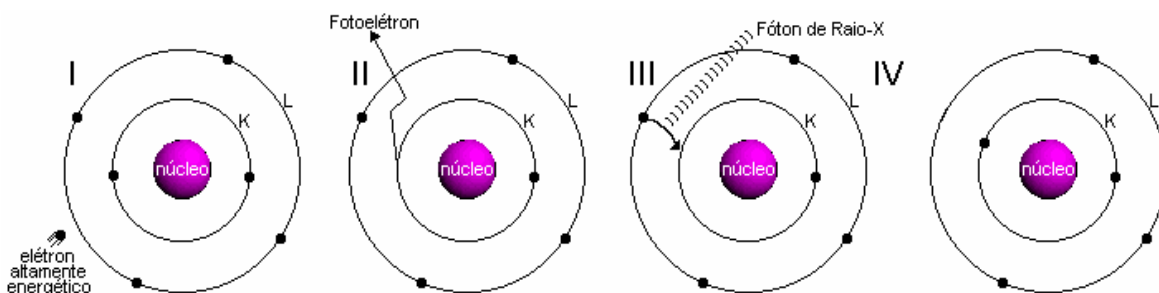


Figura 3. A produção de Raios X a nível atômico

Os Raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios-X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo). Na figura acima, analisamos o fenômeno a nível atômico. Quando esse elétron atinge o alvo (I), um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (II), fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, um outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K (III), liberando energia na forma de um fóton de Raio-X (IV). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas. Durante os primeiros estudos sobre a geração de Raios-X, foi percebido que ao aumentar a diferença de potencial entre os terminais, aumenta-se a intensidade e a faixa de comprimentos de onda produzidos pelo tubo, como mostra o gráfico abaixo:

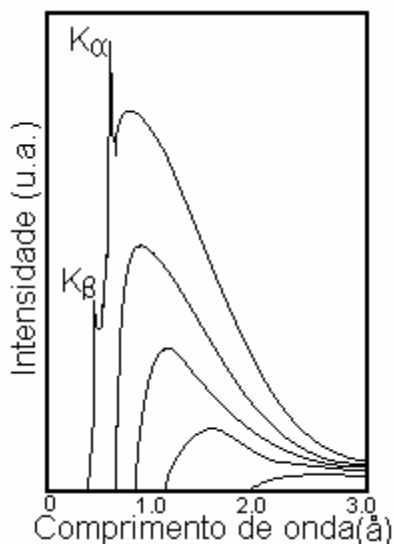


Figura 4. A relação entre a diferença de potencial entre os terminais do tubo e as intensidades de cada comprimento de onda produzido

Analisando o espectro, nota-se que para voltagens mais altas, produzem-se certos comprimentos de onda em intensidades bem mais altas que as demais. É a chamada *radiação característica* do alvo. Os demais comprimentos de onda são chamados de *radiação branca*, pois assim como a *luz branca* e o *ruído branco*, é formada por vários comprimentos de onda. Usa-se também o termo *bremsstrahlung* (do alemão “radiação de frenamento”). Quanto mais se aumenta a diferença de potencial (cada curva mostrada ao lado representa o espectro para uma determinada voltagem), mais a radiação característica se destaca em relação à radiação contínua, possibilitando a utilização de um comprimento de onda pré-determinado.

A maneira como se comporta o espectro de raios-X é explicada através das transições de níveis atômicos de energia. Para cada diferente transição de níveis de energia, um comprimento de onda diferente é emitido. A radiação $K\alpha_1$, mostrada ao lado, é produzida quando um elétron transita da camada L_{III} para a camada K, enquanto que a radiação $K\beta_1$ é gerada quando o elétron transita da camada M_{III} para K.

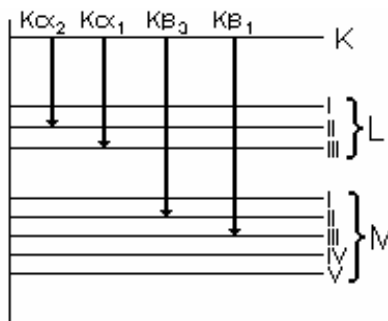


Figura 5. Os níveis atômicos de energia e as emissões de radiação referentes a cada transição

Como foi dito anteriormente, a energia do fóton emitido equivale a diferença de energia entre as duas camadas. Para a radiação $K\alpha_i$, teríamos $E_{\text{fóton}} = \phi_K - \phi_{L_{III}}$. Com essa energia, podemos então tirar o comprimento de onda através da equação $\lambda = hc / (\phi_K - \phi_{L_{III}})$. Como a energia para cada nível varia com o elemento atômico (alvo), cada tipo de alvo produz radiações características em diferentes comprimentos de onda. A tabela ao lado mostra os comprimentos de onda para os materiais mais utilizados em tubos de Raios-X.

Elemento	$K\alpha_1$ (Å)	$K\beta_1$ (Å)
Cu	1.54056	1.39221
Mo	0.70930	0.63228
Cr	2.28970	2.08487
Co	1.78896	1.62079
W	0.20901	0.18437
Ni	1.65791	1.50013
Fe	1.93604	1.75661

Tabela 1: Radiações características dos principais materiais utilizados em tubos de raios-x

Outra forma de gerar raios-x é em aceleradores *síncrotron*, como o que existe em Campinas-SP. Nesses grandes equipamentos, elétrons são acelerados a grandes velocidades, próximas à da luz, por campos magnéticos, e ao serem desacelerados, produzem raios-X em vários comprimentos de onda (nesse caso não há a radiação característica). A figura abaixo ilustra o esquema de um acelerador para produção de *luz síncrotron*.

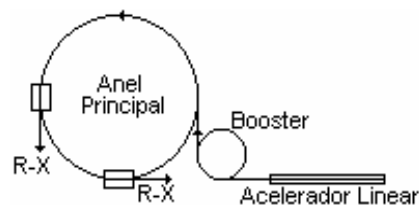


Figura 6. Esquema ilustrativo de uma fonte de luz síncrotron

O Fenômeno da Difração de Raios-X

O espalhamento e a conseqüente difração de raios-X é um processo que pode ser analisado em diferentes níveis. No mais básico deles, há o espalhamento de raios-X por um elétron. Esse espalhamento pode ser *coerente* ou *incoerente*. No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente. Trata-se de uma *colisão elástica*. No espalhamento incoerente, a onda espalhada não tem direção definida. Ela não mantém a fase nem a energia (é o chamado Efeito Compton). A colisão é inelástica, e a energia referente à diferença entre a onda incidente e a onda espalhada traduz-se em ganho de temperatura (vibração do átomo). Quando duas ondas em fase incidem no átomo, pode acontecer a conformação mostrada abaixo:

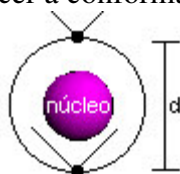


Figura 7. Interferência entre raios a nível atômico

Observa-se que para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja obedecida a condição mostrada abaixo (onde θ é o ângulo de incidência):

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

Essa equação é conhecida como a Lei de Bragg. É importante frisar que ela deve ser aplicada a nível atômico (como mostrado acima), pois só assim ela poderá ser novamente aplicada a nível de *planos cristalinos*, como será mostrado a seguir. É interessante também notar que, como é impossível saber que os elétrons do átomo estarão na conformação mostrada na figura, determinar como um átomo irá difratar um feixe de raios-X é um processo probabilístico.

Em 1914, Laue montou um experimento em que um feixe de raios-X incidia em um cristal e por trás do cristal havia uma chapa fotográfica, como mostrado na figura abaixo:

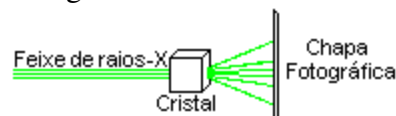


Figura 8. Experimento de Laue

Verificando a chapa fotográfica, Laue observou que se formava um padrão de difração, como o mostrado abaixo:

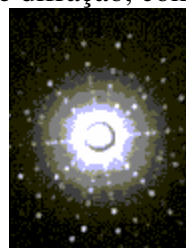


Figura 9. Padrão de Laue impresso na chapa fotográfica

Havendo difração, estava provada a natureza ondulatória dos raios-X. A difração tornou-se útil para a determinação de estruturas cristalinas, como veremos adiante.

A formação desses picos de difração se deve justamente à lei de Bragg quando vista em nível de planos cristalinos. A figura a seguir ilustra o fenômeno:

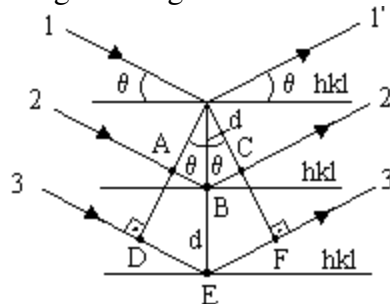


Figura 10. Interferência entre raios a nível planar

As linhas horizontais representam os planos cristalinos, e as setas representam os raios-x incidentes no cristal. Quando a condição $\lambda = 2d \sin\theta$ é obedecida, há um pico de intensidade, responsável pelos pontos mais claros no padrão de Laue.

Cristais e suas estruturas

Numa definição simples e concisa, cristais são arranjos atômicos ou moleculares cuja estrutura se repete numa forma periódica tridimensional. Um exemplo simples é o do sal de cozinha, NaCl, cuja estrutura consiste em átomos de Sódio e Cloro dispostos de forma que um átomo de sódio terá sempre átomos de cloro como vizinhos e vice-versa, como mostrado na figura abaixo.

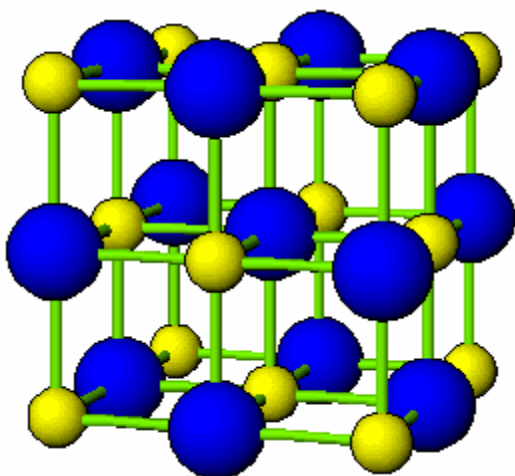


Figura 11. Célula unitária do NaCl

O que vemos na figura mostrada é a *célula unitária* do NaCl. Célula unitária é a menor estrutura que representa um cristal, isto é, um cristal é formado por diversas células unitárias arranjadas tridimensionalmente (esse arranjo é também chamado de *rede cristalina*). Existem células unitárias com sete tipos de simetria: *cúbica*, *tetragonal*, *ortorrômbica*, *romboédrica* (ou *trigonal*), *hexagonal*, *monoclínica* e *triclínica*. O que diferencia esses tipos de células unitárias é a relação

entre seus *parâmetros de rede*. Os seis parâmetros de rede definem a célula unitária da seguinte forma: a , b e c indicam o comprimento dos três eixos, enquanto α , β e γ são os três ângulos existentes em um vértice da célula. No caso do cristal de NaCl (de simetria cúbica) $a = b = c = 5.64\text{Å}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

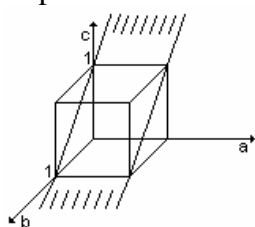
Definiremos agora quais as relações entre os sete tipos de simetria e os parâmetros de rede de suas células unitárias:

Sistema	Parâmetros de rede
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

A partir desses sete sistemas podemos obter as chamadas *14 redes de Bravais*, que serão mostradas após uma introdução sobre a geometria utilizada em cristalografia.

Geometria

Para simplificar a representação de planos cristalinos, utilizam-se três índices, h , k e l (conhecidos como *índices de Miller*) que correspondem ao inverso do valor em que o plano corta os eixos convencionais. Para facilitar o entendimento, mostraremos a representação de dois planos que cortam um cristal cúbico no espaço real e seus respectivos índices de Miller:



No exemplo ao lado, o plano corta o cristal seguindo a diagonal das faces. Ele corta os eixos b e c em 1 e não corta o eixo a .

Logo, para calcular os índices de Miller dos planos, fazemos:

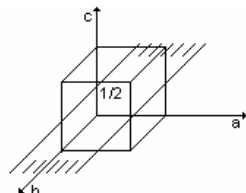
$$h = 1/\infty = 0$$

$$k = 1/1 = 1$$

$$l = 1/1 = 1$$

Pode-se então chamar o plano de (011).

Já no caso ao lado, o plano passa no eixo c em $1/2$, cortando o cristal em dois paralelepípedos iguais.



Temos então que:

$$h = 1/\infty = 0$$

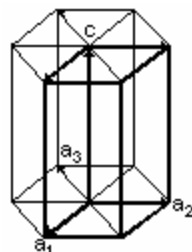
$$k = 1/\infty = 0$$

$$l = 1/(1/2) = 2$$

Assim, podemos chamar este plano de (002).

A vantagem dessa representação (cujas origens remontam ao século XVIII com Abbé Haüy, e foi popularizada por W. H. Miller no século seguinte) é que um plano pode ser representado não utilizando uma equação geométrica, mas apenas três índices.

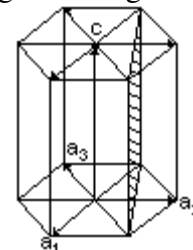
Quando temos um cristal hexagonal, o sistema de índices utilizados é diferente. A figura abaixo mostra a célula unitária de um cristal hexagonal:



A célula unitária do cristal é delimitada pelos traços mais fortes. As outras duas partes do prisma hexagonal correspondem à rotações da célula unitária.

Note que nesse caso há quatro eixos: a_1 , a_2 , a_3 e c . Seus índices de Miller são chamados h , k , i e l . É importante observar que o vetor i é o simétrico da soma dos vetores h e k (isto é, $h + k = -i$). Vamos exemplificar a representação de planos em um cristal hexagonal a seguir:

Nesse primeiro exemplo, o plano corta o cristal verticalmente. Note que tanto para o eixo a_1 como para o a_3 , o plano corta o eixo em -1 . Em a_2 , o plano corta o eixo em $1/2$.



Assim, fazemos:

$$h = 1/(-1) = -1$$

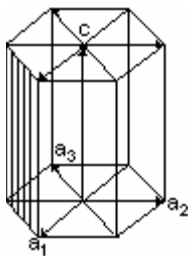
$$k = 1/(1/2) = 2$$

$$i = -(h + k) = -(1) = -1$$

$l = 1/\infty = 0$ (o plano não corta o eixo c)

O plano pode então ser representado por:

$$\bar{1}2\bar{1}0$$



Nesse exemplo, temos um plano que corta o eixo a_1 em 1, o eixo a_2 em -1 e não corta nem o eixo a_3 nem o eixo c . Assim, os índices de Miller serão:

$$\begin{aligned}h &= 1/1 = 1 \\k &= 1/(-1) = -1 \\i &= 1/\infty = 0 \\l &= 1/\infty = 0\end{aligned}$$

O plano pode então ser representado por:

$$(1\bar{1}00)$$

Já para direções cristalográficas, utiliza-se a notação dos índices de Miller entre chaves, como exemplificado abaixo.



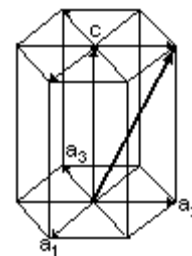
O vetor mostrado ao lado tem valor 1 para as componentes b e c , e está na direção oposta ao vetor a , deslocando-se de $2/3$ do parâmetro de rede a .

Dessa forma, podemos chamar os seus índices de Miller serão $-2/3$, 1 e 1 . Mas não estamos interessados no módulo do vetor, logo podemos multiplicar cada índice por 3, o que alteraria apenas o módulo do vetor, conservando sua direção e sentido, que é o que realmente se deseja representar. Assim, essa direção cristalográfica pode ser escrita como:

$$[\bar{2}33]$$

Mais uma vez, a representação para cristais hexagonais requer cuidados. Há duas formas de representar direções em cristais hexagonais. A primeira utiliza três índices, referentes aos eixos a_1 , a_2 e c , como mostrado a seguir.

O vetor ao lado tem valor 1 para a componente a_2 e c , e valor zero para a componente a_1 . Assim, pode ser representado como $[011]$



Mas pode-se representar direções em cristais hexagonais utilizando quatro índices. Para isso, utilizam-se as seguintes equações de transformação:

$$U = u - t$$

$$V = v - t$$

$$W = w$$

Onde U , V e W são os índices no sistema de três eixos, e u , v , t e w são os índices no sistema de quatro eixos.

Das equações acima vem que:

$$u = (2U - V)/3$$

$$v = (2V - U)/3$$

$$t = -(U+V)/3$$

$$w = W$$

Para o vetor do exemplo anterior, temos:

$$u = (2*0 - 1)/3 = 1/3$$

$$v = (2*1 - 0)/3 = 2/3$$

$$t = -(0 + 1)/3 = -1/3$$

$$w = 1$$

Representamos então a direção como $[12\bar{1}3]$ após multiplicar os índices por 3 como no exemplo anterior.

Dessa forma está definida a maneira de representar planos e direções cristalográficas. A utilização dos índices de Miller para representação de planos é prática por necessitar apenas de três (ou quatro) índices (e não de expressões geométricas) para representar planos, e a inversão dos valores para a obtenção dos índices tem um significado geométrico. O plano (200) é o plano que corta a célula em duas partes iguais, enquanto o (300) corta o cristal a $1/3$ de sua largura, e assim por diante.

Utilizando essa representação de planos, podemos aplicá-la à lei de Bragg da seguinte forma:

Para calcular a distância entre dois planos cristalinos (distância interplanar), quando $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, utilizamos a expressão abaixo:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

(a expressão geral para distâncias interplanares se encontra no apêndice)

Onde a, b e c são os parâmetros de rede do cristal considerado. Como exemplo, calcularemos a distância entre dois planos 220 ($hkl=220$) do cristal de NaCl (simetria cúbica, com parâmetros de rede $a=b=c=5.640\text{Å}$).

$$\begin{aligned} d_{hkl} &= \frac{1}{\sqrt{\frac{2^2}{5.640^2} + \frac{2^2}{5.640^2} + \frac{0^2}{5.640^2}}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{31.8096} + \frac{4}{31.8096} + \frac{0}{31.8096}}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\frac{8}{31.8096}}} = 1.994\text{Å} \end{aligned}$$

Substituindo então o valor na lei de Bragg, podemos encontrar o *ângulo de Bragg* (ângulo onde há um pico de intensidade devido à interferência construtiva das ondas espalhadas) relativo a esse plano:

$$\begin{aligned} \lambda &= 2d_{hkl} \sin \theta \\ 1.54 &= 2(1.994) \sin \theta \\ \sin \theta &= \frac{1.54}{3.988} = 0.386 \\ \theta &= 22.7^\circ \end{aligned}$$

Note que usamos 1.54Å para o valor de λ . Trata-se do comprimento de onda $K\alpha_1$ do Cobre (como mostrado na

tabela 1), um dos materiais mais utilizados como alvo em tubos de raio-x.

O significado desses cálculos é que, incidindo um feixe de raios-x a um ângulo de incidência de 22.7° , haverá um pico de intensidade, devido ao plano 220. Se incidirmos o feixe em ângulos variáveis em uma amostra com uma certa distribuição de pequenos cristalitos (amostra na forma de pó) e colocarmos essas intensidades em função do *ângulo de espalhamento* 2θ (ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada), iremos obter um gráfico chamado *difratograma*, mostrado abaixo:

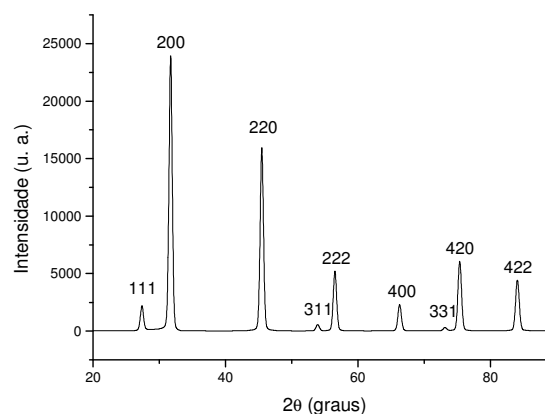


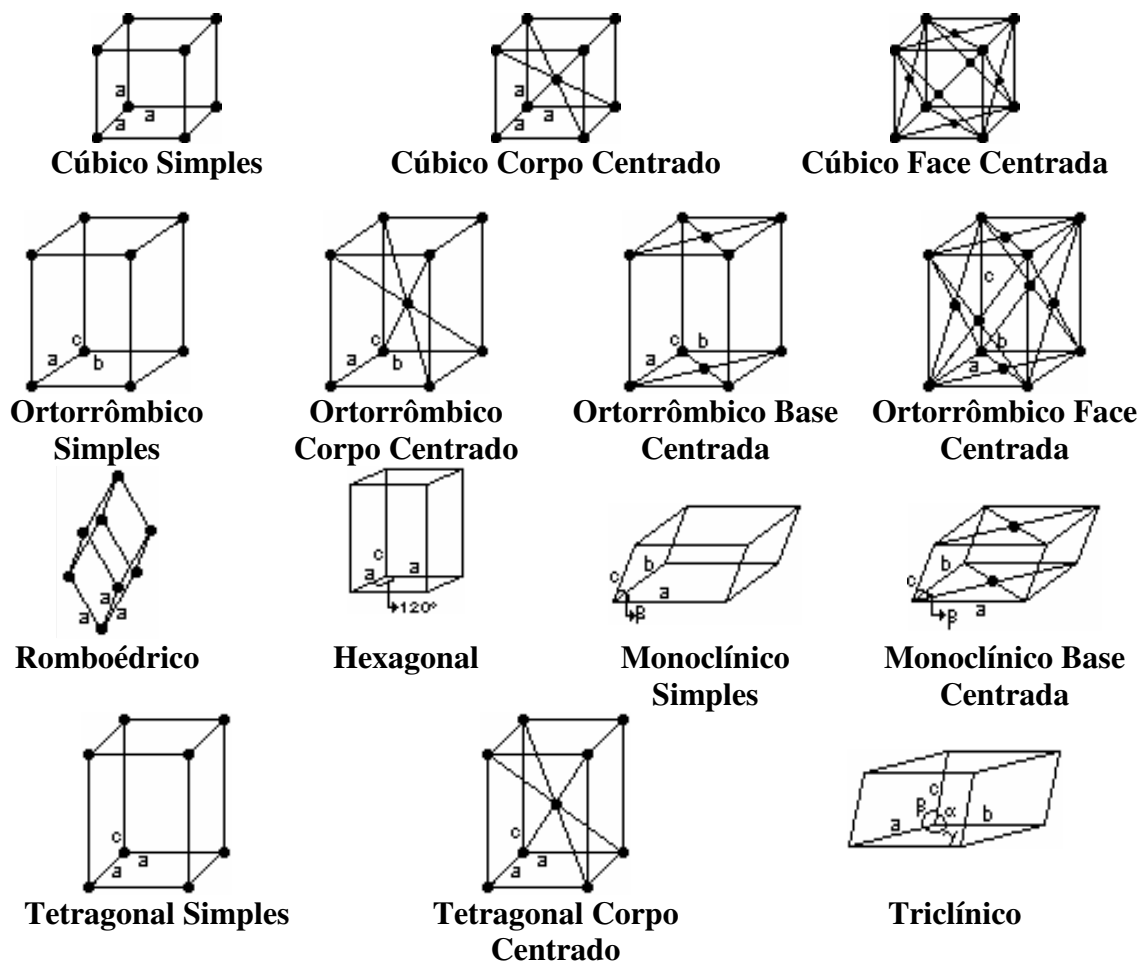
Figura 12. Padrão de difração de pó (difratograma) do NaCl

Esse padrão de difração é único para cada tipo de cristal. Dessa forma, é possível descobrir a composição de materiais através da difração de raios-x. Esse processo é chamado *caracterização*.

Tendo conhecimento da geometria utilizada na cristalografia, iremos introduzir o conceito das 14 redes de Bravais.

As 14 Redes de Bravais

Em 1848, o cristalógrafo francês A. Bravais mostrou que na natureza só há 14 redes cristalinas encontradas, redes essas que levam hoje seu nome e estão mostradas nas figuras abaixo:



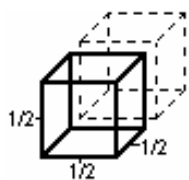
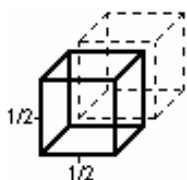
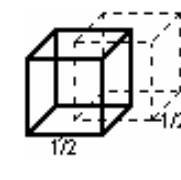
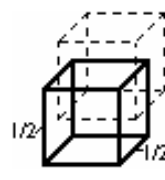
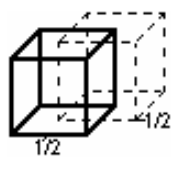
Sabe-se que cristais podem ter estruturas das mais diversas, e nem sempre as posições atômicas em suas células unitárias irá coincidir com as posições dos pontos das redes de Bravais. Como fazer então para definir qual a rede de Bravais a qual pertence um cristal? Para isso, vamos definir três tipos de translação:

Corpo-centrado: $0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$

Face-centrada: $0\ 0\ 0, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$

Base-centrada: $0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$

Essas três translações estão exemplificadas na figura mostrada a seguir.

**Corpo-centrado****Face-centrada****Base-centrada**

Uma célula unitária será de cada um desses tipos se, ao fizermos a translação que leva seu nome, ela comece e termine em átomos do mesmo tipo. Para explicar melhor como isso acontece, descobriremos qual a rede de Bravais do cristal de CsBr:

A estrutura do cristal de CsBr é a mostrada na figura abaixo:

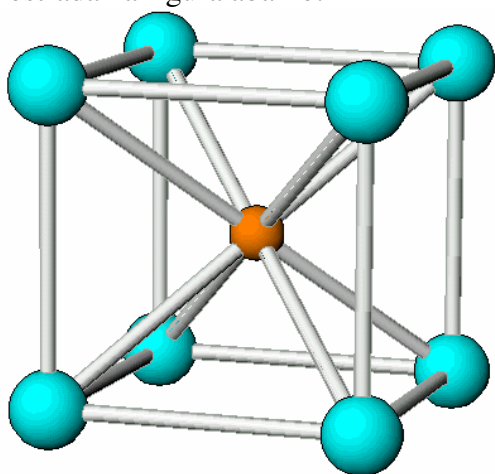


Figura 13. Estrutura cristalina do CsBr. Os átomos externos são os de Césio e o central é o Bromo.

À primeira vista, pode-se pensar que trata-se de um cristal do tipo cúbico de corpo centrado. Não é o que acontece, porém. Quando fazemos a translação de corpo centrado (isto é, movendo a célula unitária de $\frac{1}{2}$ de seus parâmetros de rede nas três direções), o átomo de Césio que se encontrava no canto da célula unitária

(origem) irá encontrar o átomo de Bromo no centro. Como são átomos de espécies diferentes, não se trata de uma rede cúbica de corpo centrado. Assim, como a célula não tem espécies em suas faces, não podendo então ser do tipo face-centrada, trata-se de uma rede cúbica simples.

Voltemos agora à Figura 10, que mostra a estrutura cristalina do NaCl. Vemos que há átomos tanto no centro da célula unitária como em suas faces. Logo, devemos utilizar as translações para descobrir qual o tipo de rede nesse caso. Se utilizarmos a translação de corpo centrado, o átomo de sódio da origem irá encontrar um átomo de cloro no centro. Logo, descarta-se a possibilidade de rede cúbica de corpo centrado. Testemos agora a translação de face-centrada. Fazendo as três translações, haverá sempre o encontro de um átomo de sódio com outro de mesma espécie. Sendo assim, trata-se de uma rede cúbica de face-centrada.

Cálculo da Intensidade

Analisando o padrão de difração do policristal de NaCl (NaCl na forma de pó), mostrado na figura 12, verificamos que os picos referentes a planos diferentes têm intensidades diferentes. Se construíssemos o padrão de difração usando apenas aspectos geométricos (lei de Bragg), seria esperado que, como em todos os picos há interferência construtiva, eles deveriam ter a mesma intensidade. Porém, há vários aspectos físicos que interferem na intensidade. O primeiro a ser considerado é o fator de espalhamento atômico (f). Tal valor indica o quanto um átomo pode espalhar a um dado ângulo e um certo comprimento de onda (geralmente os valores tabelados são dados para valores de $\sin\theta/\lambda$), sendo expressado como o quociente entre a amplitude da onda espalhada por um átomo sobre a amplitude da onda espalhada por um elétron. Há diversas formas de calcular o fator de espalhamento atômico. É possível encontrar uma excelente aproximação para fatores de espalhamento atômico para átomos neutros de número atômico 1 a 54 na internet, através do seguinte endereço: <http://wings.buffalo.edu/~chem9982/fit.html> Trata-se do resultado do artigo de Z. Su e P. Coppens, citado na bibliografia dessa apostila. O próximo passo é calcular o fator de estrutura do cristal. Assim como o fator de espalhamento atômico, o fator de estrutura é um quociente de duas amplitudes, no caso, a amplitude da onda espalhada por todos os átomos da célula unitária e a amplitude da onda espalhada por um elétron. Para calcular o fator de estrutura, F , usamos a seguinte equação

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} :$$

Isto é, deve-se calcular o somatório para todos os N átomos na célula unitária. A razão de F ser um número complexo (observe o i no expoente de e) é que ele expressa tanto a amplitude quanto a fase da onda.

Calcularemos aqui o fator de estrutura para o cristal de NaCl quando temos reflexão no plano 002 (exemplo feito anteriormente, que, usando a lei de Bragg, implicou no ângulo 22.7).

O valor tabelado para o fator de espalhamento atômico para Na e Cl na reflexão 220 são 7.618 e 10.632, respectivamente, para $\sin\theta/\lambda=0.25\text{\AA}^{-1}$. Temos então:

$$\begin{aligned} F_{220} &= \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(2u_n + 2v_n + 0w_n)} \\ &= 4 \cdot [7.618 \cdot e^{2\pi i(2 \cdot 0 + 2 \cdot 0 + 0 \cdot 0)} + 10.632 \cdot e^{2\pi i(2 \cdot 0.5 + 2 \cdot 0.5 + 0 \cdot 0.5)}] \\ &= 4 \cdot [7.618 \cdot e^0 + 10.632 \cdot e^{4\pi i}] \\ &= 4 \cdot [7.618 + 10.632] \\ &= 73 \end{aligned}$$

Agora devemos definir o fator de multiplicidade. Há planos que, por terem a mesma distância interplanar, difratam no mesmo pico. É o caso, por exemplo, dos planos 100, 010 ou 001 numa célula cúbica. Somando-se a esses três os planos com -1 ao invés de um, temos 6 planos contribuindo para a mesma reflexão, implicando em um fator de multiplicidade 6. O apêndice do presente material contém uma tabela com os diferentes fatores de multiplicidade para cada caso.

Para chegar na expressão da intensidade, precisamos ainda de mais três fatores de correção. Os dois primeiros se referem a fatores geométricos que afetam a intensidade difratada: são o fator de Lorentz e o fator de polarização.

Costuma-se expressar ambos conjuntamente, como mostrado abaixo:

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

Finalmente, deve-se aplicar o fator de temperatura, adicionando à expressão da intensidade o fator e^{-2M} . Isso se deve ao fato de que o aumento de temperatura afeta o fenômeno da difração, pois expande a célula unitária e gera efeitos como o deslocamento dos picos, a diminuição da intensidade nos picos e o aumento do *background* (também chamado de radiação de fundo, trata-se das intensidades onde não há picos de difração). Uma explanação mais completa desses fatores, que foge ao escopo do presente material, pode ser encontrada nas referências indicadas no final da apostila. Unindo todos esses fatores, obtemos a seguinte expressão para a intensidade difratada:

$$I = |F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M}$$

Onde:

I = intensidade

F = Fator de Estrutura

p = multiplicidade

$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ = Fator de Lorentz e de polarização

e^{-2M} = Fator de temperatura

Dessa forma, podemos determinar as intensidades *relativas* dos picos de difração. A equação acima calcula a intensidade em unidades arbitrárias. Em tabelas de cristalografia, os materiais são catalogados de forma a informar a intensidade de cada pico *em relação* ao pico de maior intensidade. Consultando o banco de dados do ICSD, temos uma intensidade 1000 para a reflexão 200 do NaCl e 663.6 para a reflexão 220 (no caso, o pico com a segunda maior intensidade). Calculemos então as intensidades para essas duas reflexões utilizando a expressão da

intensidade para confrontar os resultados obtidos com os valores catalogados. Como o fator de temperatura influi muito pouco para a intensidade (é geralmente bem próximo de um) e envolve cálculos complicados para a sua obtenção, não o utilizaremos em nossos cálculos.

Já calculamos anteriormente o fator de estrutura do NaCl. Calculemos então a intensidade para a reflexão 220, da qual já dispomos de alguns dados:

$$I_{220} = |73|^2 \cdot 12 \frac{1 + \cos^2(45.4)}{\sin^2(22.7) \cos(22.7)}$$

$$I_{220} = 5329 \cdot 12 \frac{1 + 0.51}{0.148 \cdot 0.92}$$

$$I_{220} = 63948 \cdot 11.06 = 7.073 \cdot 10^5 (u.a.)$$

Obs.: O valor da multiplicidade foi obtido da tabela no apêndice.

Para a reflexão 200, precisamos primeiro calcular o ângulo de Bragg:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2^2}{5.640^2} + \frac{0^2}{5.640^2} + \frac{0^2}{5.640^2}}}$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{31.8096} + \frac{0}{31.8096} + \frac{0}{31.8096}}}$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{31.8096}}} = 2.82 \text{ \AA}$$

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

$$1.54 = 2(2.82) \sin \theta$$

$$\sin \theta = \frac{1.54}{5.64}$$

$$\sin \theta = 0.273$$

$$\theta = 15.86^\circ$$

Consultando a tabela de fatores de espalhamento atômico para $\sin \theta / \lambda = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$, obtemos 9.02 e 13.5 para os valores de f para o sódio e o cloro, respectivamente. Podemos então calcular o fator de estrutura:

$$\begin{aligned}
F_{220} &= \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(2u_n + 0v_n + 0w_n)} \\
&= 4 \cdot [9.02 \cdot e^{2\pi i(2.0+0.0+0.0)} + 13.5 \cdot e^{2\pi i(2.0.5+0.0.5+0.0.5)}] \\
&= 4 \cdot [9.02 \cdot e^0 + 13.5 \cdot e^{2\pi i}] \\
&= 4 \cdot [9.02 + 13.5] \\
&= 90
\end{aligned}$$

Finalmente, calculamos a intensidade para essa reflexão:

$$I_{200} = |90|^2 \cdot 6 \frac{1 + \cos^2(31.73)}{\sin^2(15.86) \cos(15.86)}$$

$$I_{200} = 8100 \cdot 6 \cdot 23.86$$

$$I_{200} = 11.59 \cdot 10^5 \text{ (u.a.)}$$

Basta agora fazer uma regra de três simples para determinar as intensidades relativas:

$$\frac{11.59 \cdot 10^5}{1000} = \frac{7.073 \cdot 10^5}{I_{200}}$$

$$I_{200} = \frac{1000 \cdot 7.073 \cdot 10^5}{11.59 \cdot 10^5}$$

$$I_{200} = 610$$

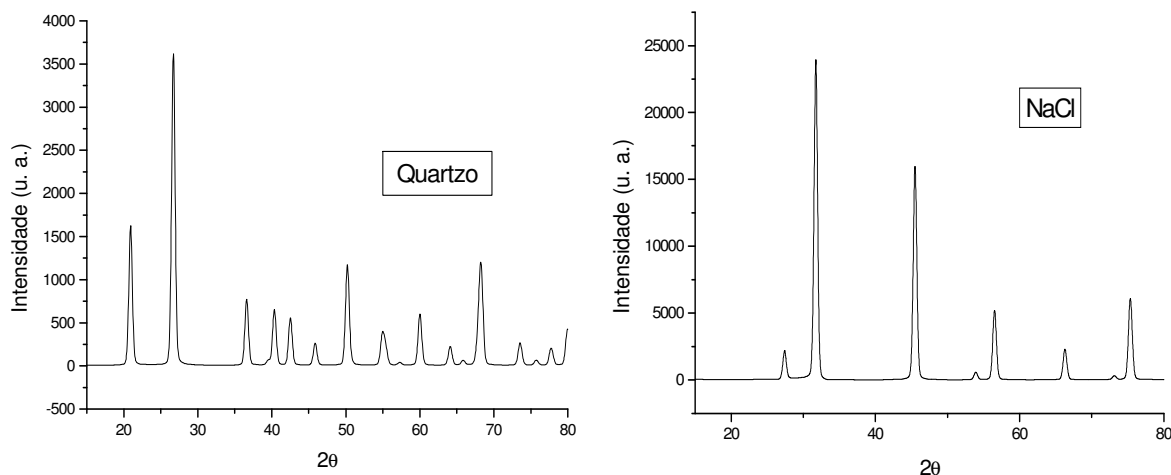
Conseguimos um valor relativo próximo ao disponível no banco de dados do ICSD (663.6). O erro de aproximação

devido ao fator de espalhamento atômico utilizado (tabelado). É possível obter valores mais precisos para f utilizando interpolações como aquela mostrada no artigo citado.

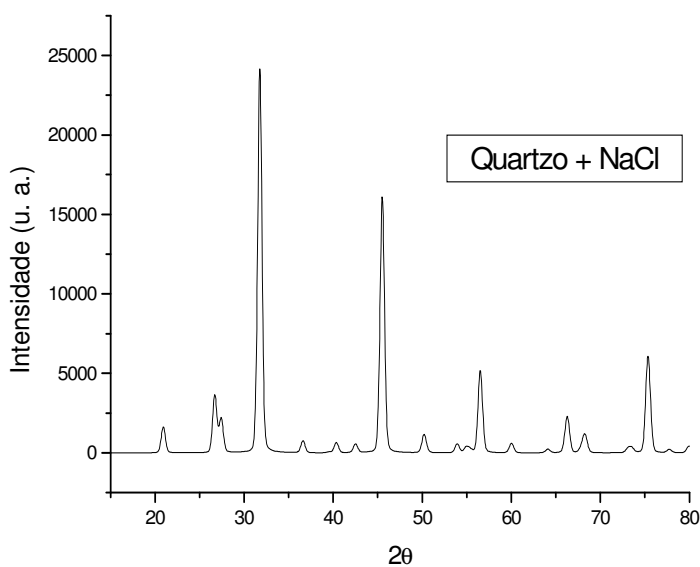
Para construir um difratograma teórico como o mostrado na figura 12, basta centrar em cada pico uma função que o represente. No caso da difração de nêutrons, outra técnica utilizada para estudos de materiais, é utilizada a conhecida *função normal* ou *gaussiana*. Na difração de raios-x, é utilizada uma curva chamada *pseudo-Voigt*, que corresponde à soma de uma gaussiana e uma lorentziana. Comparando difratogramas teóricos com aqueles obtidos em laboratório através de *difratômetros*, é possível fazer estudos detalhados a respeito da estrutura do material da amostra.

Exemplos

Nesta seção, analisaremos alguns difratogramas e suas particularidades. Abaixo, vemos o padrão de difração do quartzo e do NaCl na forma de policristal (amostra na forma de pó):

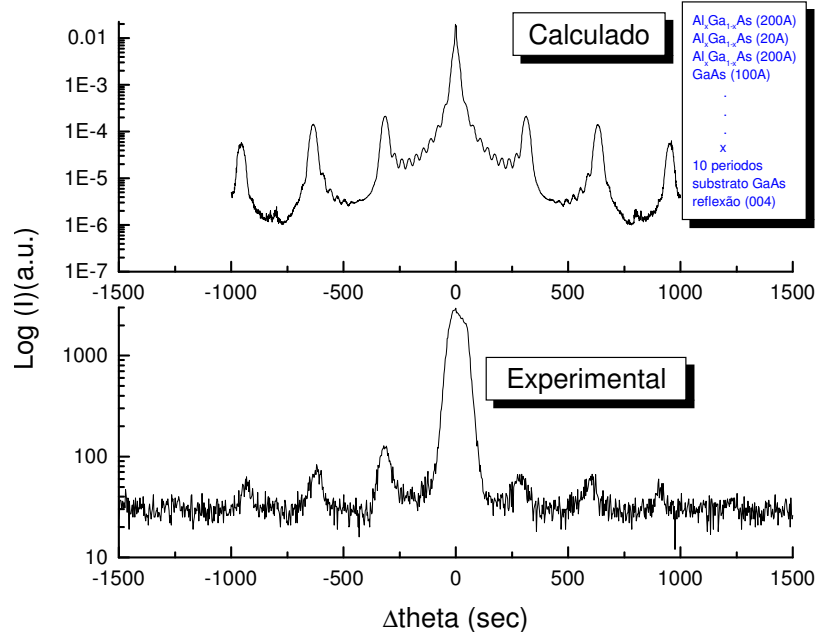


Quando analisamos uma amostra, é comum que ela seja formada por uma mistura de diferentes materiais. Abaixo, vemos o resultado de uma medida que contenha uma mistura de NaCl e Quartzo:



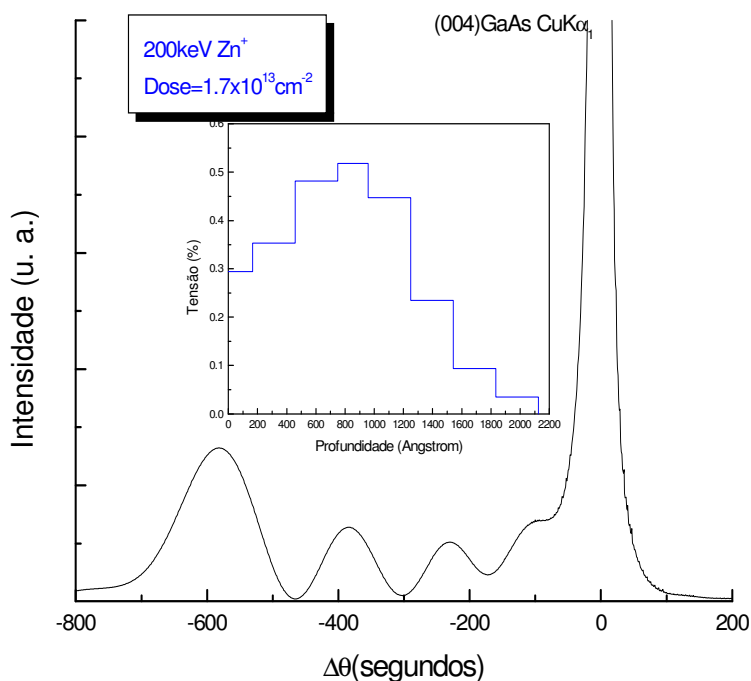
Prestando atenção na figura, vemos que o difratograma ao lado é uma superposição dos dois padrões de difração mostrados acima. Dessa forma, para descobrir que materiais formam uma determinada amostra (caracterizá-la), devemos testar simulações de diferentes materiais até obtermos um padrão de difração que coincida com o da amostra na posição e intensidade dos picos. Esse trabalho é feito utilizando programas de computador como o DBWS e o FULLPROF.

A figura ao lado mostra o padrão de difração calculado e o experimental de uma super-rede de semicondutores. Esse material consiste em camadas de semicondutores sobrepostas de forma periódica. Esses materiais são importantes devido às suas propriedades ópticas, sendo utilizados em diversos dispositivos eletrônicos. Devido à espessura muito pequena das camadas de semicondutores (da ordem de angstroms), é necessário um controle rigoroso em sua produção.



A difração de raios-x de alta resolução (note que o difratograma está em segundos e não em graus) é utilizada nesse controle. Através dela é possível estudar tensões mecânicas e deformações microscópicas durante o processo de crescimento.

O próximo exemplo é de um cristal onde se fez *implantação iônica*. Nesse processo, íons são acelerados de forma a bombardear um cristal. De acordo com os desvios de trajetória que ocorrem dentro do alvo, eles ficam *implantados* a diversas profundidades (e em diversas concentrações) no cristal.



No gráfico ao lado, é mostrado o padrão de difração de um cristal de GaAs onde foram bombardeados íons de zinco. No gráfico menor, vemos a variação de tensão em função da profundidade. *Tensão* é definida como a variação do parâmetro de rede (devido aos íons implantados, que fazem com que ele aumente), sobre o próprio parâmetro de rede, sendo dado por uma porcentagem. Dessa forma, é como se houvessem várias camadas de parâmetros de rede próximos, resultando em picos tão próximos que se assemelham a picos mais suaves, como visto ao lado.

Apêndice

Tabela de fatores de multiplicidade

Cúbico	hkl: 48	hhl: 24	0kl: 24	0kk: 12	hhh: 8	00l: 6	
Hexagonal e romboédrico	hk.l: 24	hh.l: 12	0k.l: 12	hk.0: 12	hh.0: 6	0k.0: 6	00.l: 2
Tetragonal	hkl: 16	hhl: 8	0kl: 8	hk0: 8	hh0: 4	0k0: 4	00l: 2
Ortorrômbico	hkl: 8	hhl: 4	h0l: 4	hk0: 4	h00: 2	0k0: 2	00l: 2
Monoclínico	hkl: 4	hhl: 2	0k0: 2				
Triclínico	hkl: 2						

Distância interplanar para qualquer simetria

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$$

Onde:

$$S_{11} = b^2c^2 \sin^2 \alpha$$

$$S_{22} = a^2c^2 \sin^2 \beta$$

$$S_{33} = a^2b^2 \sin^2 \gamma$$

$$S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma)$$

$$S_{23} = ab2c (\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha)$$

$$S_{13} = ab2c (\cos \gamma \cdot \cos \alpha - \cos \beta)$$

Bibliografia

Artigos

Introdução Histórica:

MARTINS, R. A. A Descoberta dos Raios X: O primeiro comunicado de Röntgen. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. **20**, 373-391 (1998)

Fatores de Espalhamento Atômico Relativísticos:

SU, Z. & COPPENS, P. *Relativistic X-ray Elastic Scattering Factors for Neutral Atoms $Z = 1-54$ from Multiconfiguration Dirac-Fock Wavefunctions in the $0-12\text{Å}^{-1} \sin\theta/\lambda$ Range, and Six-Gaussian Analytical Expressions in the $0-6\text{Å}^{-1}$ Range.* . *Acta Cryst.* **A53**, 749-762 (1997)

Equações de Takagi-Taupin (utilizadas para a simulação dos difratogramas de implantação iônica e de super-redes semicondutoras):

TAKAGI, S. P. *A Dynamical Theory of Diffraction for a Distorted Crystal.* *Journal of the Physical Society of Japan.* **26**, 1239-1253 (1969)

TAUPIN, D. *Theorie Dynamique de la Diffraction des Rayons X par les Cristaux Deformes.* *Bulletin de la Societe Francaise Mineralogie et de Cristallographie.* **87**, 469-511 (1964)

Livros

AZÁROFF, L. V. “*Elements of X-Ray Crystallography*”. McGraw-Hill Book Company, Inc. (1968)

CULLITY, B. D. “*Elements of X-Ray Diffraction*”. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1956)

WARREN, B. E. “*X-Ray Diffraction*”. Dover Publications, Inc. (1969)

Os primeiros dois livros citados são recomendados como literatura básica. Através da página do Laboratório de Difração de Raios-x da Universidade Federal do Ceará, ao qual os autores estão vinculados, é possível obter atualizações dessa apostila e *softwares* relacionados à difração de raios-x. O endereço da página está mostrado abaixo:

<http://www.fisica.ufc.br/raiosx/LBRX.html>
(seção *download*)

Uma grande variedade de informações e também publicações referentes à cristalografia podem ser obtidas no endereço da União Internacional de Cristalografia (IUCr), cuja página está no endereço mostrado abaixo:

<http://www.iucr.org>