

Notas de Aula

Difração de Raios-X

Prof. José Marcos Sasaki

Esse arquivo contém as notas de aula da disciplina de difração de raios-X em materiais (do curso de pós-graduação em Engenharia dos Materiais), que foram ministradas, no semestre de 2002.1, para os alunos de pós-graduação de engenharia mecânica e química.

Revisado por Maxwell A.M. Nogueira

Janeiro 2008

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Extinção para uma cela hexagonal <i>close-packed</i>	34
Tabela 2 – Coordenadas do Ga e As.	34
Tabela 3 – Fator de multiplicidade j para o método de pó.	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Espectro característico produzido por um tubo de raios-X.	7
Figura 2 – Processo de produção de fótons de raios-X característico.	8
Figura 3 – Representação da difração para uma rede unidimensional (a) e bidimensional (b).	9
Figura 4 – Representação bidimensional das propriedades de um cristal.	11
Figura 5 – Lei de Bragg envolvendo os vetores de onda incidente e difratado.	13
Figura 6 – Representação bidimensional da esfera de reflexão no espaço recíproco.	14
Figura 7 – Raios-X espalhados por um único elétron.	17
Figura 8 – Espalhamento de um átomo isolado com densidade de carga radialmente simétrico.	20
Figura 9 – Elemento de volume anular de raio $r \sin \varphi$ e largura $rd\varphi$	21
Figura 10 – Susceptibilidade elétrica complexa próxima da frequência de ressonância.	24
Figura 11 – Caminho percorrido pelos feixes da onda incidente e espalhado.	26
Figura 12 – Cella de Base Centrada	29
Figura 13 – Cella Simples.	30
Figura 14 – Cella de Corpo Centrado.	31
Figura 15 – Cella de Face Centrada.	31
Figura 16 – Geometria de espalhamento para dois vetores de ondas espalhados S e S' deslocados de $\Delta\vec{S}$	36
Figura 17 – Largura a meia altura de um pico de difração.	38
Figura 18 – Projeção do vetor deslocamento ao longo do vetor da rede recíproca.	40
Figura 19 – Conjuntos de planos (hkl) paralelos aos eixos cartesianos X e Y.	44
Figura 20 – Relações geométricas entre os vetores $\vec{S} - \vec{S}_o$, $\vec{S}' - \vec{S}'_o$, $\Delta\vec{S}$, $\Delta\vec{S}_\beta$, $\Delta\vec{S}_\gamma$ e $\vec{S}' - \vec{S}$	44
Figura 21 – Relação angular entre os três vetores: $\Delta\vec{S}_\beta$, $\Delta\vec{S}_\gamma$ e $\Delta\vec{S}_\alpha$	46
Figura 22 – Área superficial do anel contido na área total da superfície da esfera de reflexão hkl (esfera de Ewald) de raio σ	48
Figura 23 – Interseção da esfera hkl com a esfera de reflexão (Esfera de Ewald).	48
Figura 24 – Processos de absorção para Raios-X.	50
Figura 25 – Curva de Absorção para o Bário	51

SUMÁRIO

1	HISTÓRICO	5
2	PRODUÇÃO DE RAIOS-X	7
3	AS TRÊS EQUAÇÕES DE LAUE	9
4	REDE RECÍPROCA	11
5	ESFERA DE REFLEXÃO (ESFERA DE EWALD)	14
6	ESPALHAMENTO POR UM ÚNICO ELÉTRON (J.J. THOMSON)	17
7	FATOR DE ESPALHAMENTO ATÔMICO	20
8	DISPERSÃO ANÔMALA	23
9	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X POR CRISTAIS IDEAIS (TEORIA CINEMÁTICA)	26
10	FATOR DE ESTRUTURA CRISTALINO	29
10.1	Cela de Base Centrada	29
10.2	Cela Simples	30
10.3	Cela de Corpo Centrado	31
10.4	Cela de Face Centrada	31
10.5	Cela Hexagonal <i>close-packed</i>	33
10.6	Fator de estrutura para o cristal de GaAs	34
11	LARGURAS DE PICOS DE DIFRAÇÃO	36
11.1	Efeito da Temperatura	38
11.2	Potência Refletida Integrada	42
11.3	Difração por um agregado policristalino	47
11.4	Absorção de raios-X	50
	APÊNDICE A - TABELA DOS FATORES DE MULTIPLICIDADE DE PLANOS PARA O MÉTODO DE PÓ	52
	REFERÊNCIAS	53

1 HISTÓRICO

A descoberta de Wilhelm Conrad Röntgen

No final do século XIX, foi estabelecido que os raios provenientes do cátodo eram absorvidos pela matéria, e que sua absorção era inversamente relacionada com a voltagem de aceleração. Em certos cristais, ao se incidir tal raio, ocorria emissão de luz visível, a que se denominou fluorescência.

Em 1896, J.J. Thomson demonstrou que os raios de cátodos eram compostos de pequenas partículas carregadas negativamente, cuja massa era de aproximadamente $1/1800$ da massa do menor átomo (hidrogênio), as quais foram denominadas elétrons. Em 1910 Robert Millikan, na Universidade de Chicago, mediu a carga absoluta do elétron, $1,601 \times 10^{-19}C$.

No verão de 1895, na Universidade de Wurzburg, Bavaria, Wilhelm C. Röntgen construiu um tubo de raios catódicos, envolveu-o em uma caixa e, no final da primeira semana de novembro, observou que toda uma tela de cristal de platinocianidro de Bário, distante do tubo, fluorecia. Ele achou que tal fluorescência não era devida à presença de raios catódicos, visto que estes deveriam ser absorvidos pelo vidro, pela caixa, e pelo ar da sala. Observou, então, que os raios provenientes do tubo viajavam em linha reta, aos quais, incógnitos, denominou raios-X.

Röntgen fez a sua primeira radiografia de uma mão humana. Foram feitas várias tentativas que visavam atestar se os raios-X poderiam refletir, refratar ou difratar, mas todas foram mal-sucedidas. Essa nova descoberta de Röntgen foi rapidamente divulgada. A partir daí, a principal aplicação de raios-X, a radiografia, passou a ser utilizada por hospitais e, mais tarde, por indústrias em todo o mundo.

Em suas pesquisas, verificou que o anodo de um metal pesado, como a platina, emite raios-X mais penetrantes que os originados de um elemento leve, tal como o alumínio. A penetrabilidade, ou “dureza” dos raios-X, aumenta com o aumento da voltagem no tubo. Em 1901, Röntgen foi, então, laureado com o primeiro prêmio Nobel de Física.

Barkla descobriu a presença de uma forte componente nos raios-X emitidos;

tal componente era característica do metal alvo empregado. Foram, assim, sugeridas duas linhas de emissão, K e L, do espectro, o que estava em concordância com o modelo atômico tratado por Niels Bohr. Em 1917, Barkla recebeu o prêmio Nobel por esta contribuição.

Em janeiro de 1912, P.P. Ewald, juntamente com Laue, discutira as conclusões de sua análise teórica da propagação de luz através de um cristal, as quais o mesmo utilizou na escrita de sua tese de doutorado. Laue estava mais interessado no fato de que Ewald usou, como modelo de cristal, pequenos osciladores periodicamente espaçados em três dimensões, distanciados de 10^{-8} cm; Laue conhecia, a partir dos experimentos de Röntgen, que o comprimento de onda dos raios-X era da ordem de 10^{-8} cm. Ou seja, ele suspeitou que um cristal serviria como uma grade ideal para difração de raios-X. A partir daí, apresentou suas idéias a Sommerfeld, mas encontrou diversas objeções. Laue, então, convenceu W. Friedrich (assistente de Sommerfeld) e P. Knipping (assistente de Röntgen) a fazer um experimento. Ambos tiveram sucesso ao obter o primeiro diagrama de difração do cristal de sulfato de cobre, na primavera de 1912. Laue, enfim, aplicou seus conhecimentos da teoria de difração da luz por grades de uma e de duas dimensões, para o problema de difração por um cristal, que possui uma grade tridimensional. Em 1914 ganhou o prêmio Nobel por sua teoria de difração formulada em 1912.

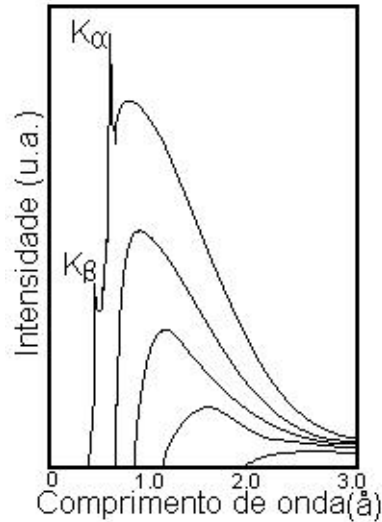
Espectômetro de Bragg

Durante o verão de 1912, W.H. e W.L. Bragg fizeram uma análise do trabalho de Laue sobre difração de raios-X, com o uso de um cristal de esfarelita (Zincblend), ZnS. Tentaram, assim, explicar os pontos de difração observados como sendo produzidos por raios-X “corpúsculares” que passam através de túneis formados por linhas no cristal. Mais tarde, W.L. Bragg convenceu-se da autenticidade do postulado de Laue da natureza dos raios-X. Então, C.T.R. Wilson sugeriu que W.L. Bragg refletisse raios-X por uma face de clivagem do cristal de esfarelita. O sucesso da reflexão fez com que W.H. Bragg construísse um espectrômetro de raios-X, o qual permite uma medida quantitativa das intensidades de raios-X.

2 PRODUÇÃO DE RAIOS-X

Os raios-X são produzidos quando a matéria é irradiada por um feixe de partículas ou fótons de alta energia. Quando é bombardeado por elétrons, o espectro obtido é mostrado na Fig. 1.

Figura 1 – Espectro característico produzido por um tubo de raios-X.



Fonte: Modificada pelo autor [1]

O espectro consiste de uma banda larga de radiação contínua (bremsstrahlung ou radiação branca). A radiação contínua é produzida pela desaceleração dos elétrons de alta energia pelos elétrons do átomo do elemento alvo. Existe um comprimento de onda mínimo, λ_{min} , para um máximo potencial de aceleração V dos elétrons incidentes; ou seja:

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{V} = \frac{12,398}{V} \text{Å}. \quad (2.1)$$

No espectro aparecem algumas linhas estreitas sobrepostas as do espectro contínuo. Tais linhas foram denominadas, por Moseley, de comprimento de onda característico, e diferem de alvo para alvo. A intensidade destas linhas é dependente da corrente do tubo de raios-X e da voltagem aplicada. λ_{min} corresponde ao comprimento de onda mínimo (energia máxima) que um elétron pode perder numa única colisão. Podemos, então, perguntar o seguinte: o que acontece com o elétron do cátodo quando atinge o metal alvo?

1. o elétron é defletido pelo campo do átomo alvo sem perda de energia;
2. ou é defletido com perda de energia.

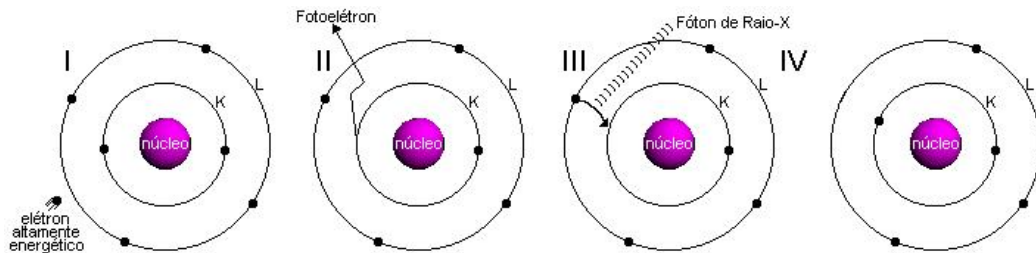
O comprimento de onda mínimo λ_{min} não depende do número Z , sendo uma

função somente da voltagem aplicada. A produção da radiação, como mostrado na Fig. 2, está baseada na interação entre os elétrons do átomo alvo e a partícula incidente. Partículas do átomo alvo podem ser removidas da sua posição atômica, e deixar o átomo em estado ionizado. O elétron livre é, então, denominado fóton-elétron, e que sairá do átomo com energia cinética:

$$E - \phi_e, \quad (2.2)$$

onde E é a energia do fóton incidente e ϕ_e é a energia do elétron ligado. Quando um

Figura 2 – Processo de produção de fótons de raios-X característico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

elétron da camada L é transferido para a camada K, passando a ocupar uma vacância do nível, ocorre um efeito de produção de fótons com energia da por

$$\phi_K - \phi_L, \quad (2.3)$$

tais fótons são denominados fótons de raios-X K_α . A energia desta radiação é

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}. \quad (2.4)$$

onde h é a constante de Planck, e c a velocidade da luz. A região do espectro eletromagnético de raios-X está no intervalo $0.1-100 \text{ \AA}$, ou seja, entre a região dos raios γ e a de raios ultravioleta. Em energia, tal intervalo corresponde 0.1keV e 100keV .

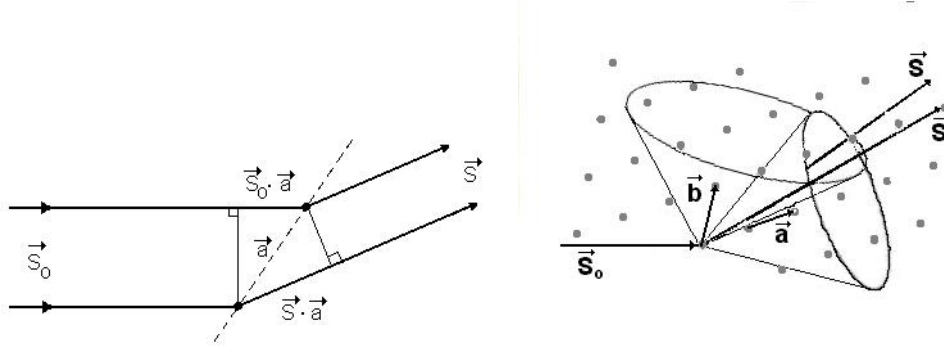
3 AS TRÊS EQUAÇÕES DE LAUE

Consideremos uma linha periódica de átomos espaçados de a , um feixe incidente de raios-X dado pelo vetor unitário \vec{S}_o , e um feixe de raios espalhados pela linha de átomos na direção do vetor unitário \vec{S} . A diferença de caminho dos dois feixes deve ser igual a um número inteiro de comprimento de onda (Fig. 3(a)),

$$\vec{a} \cdot \vec{S} - \vec{a} \cdot \vec{S}_o = \vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_o) = h\lambda, \quad (3.1)$$

onde h é um número inteiro, e $\vec{a} \cdot \vec{S}_o$ e $\vec{a} \cdot \vec{S}$ são os caminhos que o feixe percorre, a tomar

Figura 3 – Representação da difração para uma rede unidimensional (a) e bidimensional (b).



Fonte: Modificada pelo autor [1].

por referência as respectivas frentes de ondas normais a ambos os feixes de raios-X. \vec{S} e \vec{S}_o não são necessariamente coplanares; podemos imaginar que \vec{S} forma um cone na linha atômica, para uma determinada direção do feixe incidente \vec{S}_o .

Numa rede periódica tridimensional, tendo três translações não coplanares, \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , tal que haja espalhamento em fase, três condições devem ser satisfeitas simultaneamente:

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_o) &= h\lambda \\ \vec{b} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_o) &= k\lambda \\ \vec{c} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_o) &= l\lambda. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Estas equações são denominadas as três equações de Laue. As três equações podem ser relacionadas com a rede recíproca, pelo uso de algumas propriedades da rede. Qualquer

vetor da rede pode ser expresso em termos dos três eixos da rede.

$$\vec{H} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3, \quad (3.3)$$

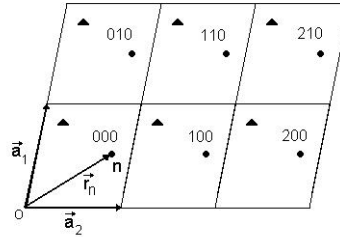
onde h, k e l são inteiros. Supondo que \vec{R} representa a diferença entre \vec{S} e \vec{S}_o , multiplicado por $1/\lambda$, temos, então,

$$\vec{R} \equiv \vec{H} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_o}{\lambda}. \quad (3.4)$$

4 REDE RECÍPROCA

Um cristal é uma repetição tridimensional de alguma unidade de átomos ou moléculas. A sua representação bidimensional é representada na Fig. 4. Dois diferentes

Figura 4 – Representação bidimensional das propriedades de um cristal.



Fonte: Modificada pelo autor [1].

tipos de átomos ou moléculas são representados por círculos e triângulos identicamente repetidos. A repetição é definida por três vetores $\vec{a}_1\vec{a}_2\vec{a}_3$ que são chamados de eixos cristalinos. O paralelepípedo definido pelos três eixos, $\vec{a}_1\vec{a}_2\vec{a}_3$, é o menor volume a se repetir em todo o cristal. Tal volume é chamado de cela unitária. Logo, o volume da cela unitária é definido em função dos três eixos cristalinos, e dado por:

$$V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3). \quad (4.1)$$

Vamos supor que os diferentes átomos dentro da cela unitária são numerados por 1, 2, 3 ..., n, e que as posições dos átomos relativos à origem da cela unitária são representadas pelos vetores $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n$. Definimos diferentes celas por três valores inteiros m_1, m_2, m_3 , tal que a cela $m_1m_2m_3$ está deslocada da origem por $m_1\vec{a}_1, m_2\vec{a}_2, m_3\vec{a}_3$. Portanto, as posições dos átomos do tipo n, na cela unitária $m_1m_2m_3$, são dados pelo vetor:

$$\vec{R}_m^n = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3 + \vec{r}_n. \quad (4.2)$$

A partir do uso da equação de Bragg, consideramos a difração em termos de um conjunto de planos cristalográficos hkl. Pelo conjunto de planos cristalográficos, queremos dizer um conjunto de planos equidistantes e paralelos, que passam pela origem, e o mais próximo intercepta em $a_1/h, a_2/k, a_3/l$ os três eixos cristalográficos. Os índices inteiros hkl são denominados índices de Miller.

De acordo com a lei de Bragg, duas propriedades são dadas a um conjunto de planos hkl: a orientação dos planos e seus espaçamentos. Uma simples representação

dessas duas propriedades é obtida introduzindo um vetor \vec{H}_{hkl} , o qual é perpendicular aos planos (hkl) e possui magnitude igual ao recíproco do espaçamento. Vamos, primeiramente, definir um conjunto de vetores recíproco, $\vec{b}_1\vec{b}_2\vec{b}_3$, em termos desses vetores \vec{H}_{hkl} .

Em termos dos três eixos cristalinos $\vec{a}_1\vec{a}_2\vec{a}_3$, podemos definir o conjunto de vetores recíprocos, $\vec{b}_1\vec{b}_2\vec{b}_3$:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_2 &= \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_3 &= \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}.\end{aligned}\tag{4.3}$$

Tais definições são facilmente lembradas pelo fato de que os índices do vetor recíproco e dos dois eixos cristalinos no numerador ocorrem ciclicamente. Uma importante relação entre os dois conjuntos de vetores é expressa pelos produtos escalares. Se os índices são os mesmos,

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = \vec{a}_1 \cdot \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = 1.\tag{4.4}$$

Se os índices são diferentes,

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 = \vec{a}_1 \cdot \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = 0.\tag{4.5}$$

desde que o vetor $\vec{a}_3 \times \vec{a}_1$ é um vetor perpendicular ao vetor \vec{a}_1 , e o produto escalar de \vec{a}_1 e $\vec{a}_3 \times \vec{a}_1$ envolver $\cos 90^\circ$. Esses resultados podem ser generalizados da seguinte forma:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \begin{cases} 1, & i = j, \\ 0, & i \neq j. \end{cases}\tag{4.6}$$

Portanto, definimos o vetor \vec{H}_{hkl} em termos dos três vetores recíprocos e dos índices de Miller:

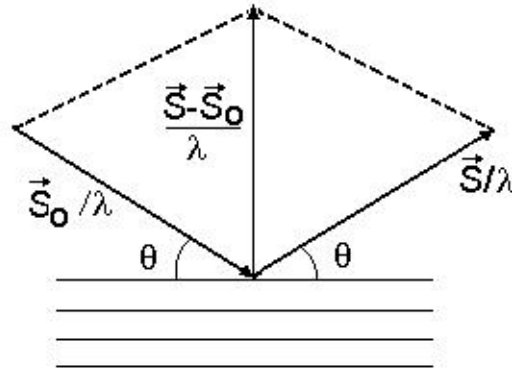
$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3.\tag{4.7}$$

Deste modo, podemos expressar a lei de Bragg na forma vetorial pelo uso do vetor \vec{H} . Se \vec{S}_o e \vec{S} são vetores unitários na direção dos vetores incidente e difratado, respectivamente, construímos os vetores \vec{S}_o/λ e \vec{S}/λ formando um ângulo θ com os planos difratantes, conforme ilustra a Fig. 5. A lei de Bragg na forma vetorial é então escrita da seguinte forma:

$$\frac{\vec{S} - \vec{S}_o}{\lambda} = \vec{H}_{hkl}.\tag{4.8}$$

Para que possamos ver que a equação acima é equivalente à equação de Bragg,

Figura 5 – Lei de Bragg envolvendo os vetores de onda incidente e difratado.



Fonte: Modificada pelo autor [1].

devemos notar que duas condições devem ser satisfeitas: i) os vetores de ambos os lados devem ser paralelos e ii) a magnitude de ambos lados devem ser iguais. A primeira condição determina que os feixes difratados e incidentes formam um ângulo com os planos difratantes. A segunda condição exige que:

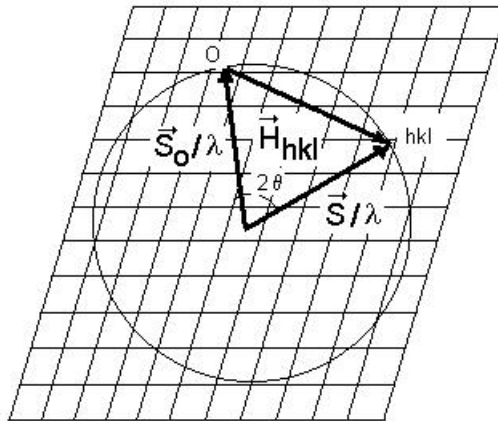
$$\left| \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = |\vec{H}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}, \quad (4.9)$$

e esta equação é equivalente à forma usual da lei de Bragg $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$. Podemos ver, assim, que o espaço recíproco nos dá uma representação gráfica da lei de Bragg. Para um conjunto dado de planos hkl, temos um vetor \vec{H}_{hkl} para o ponto hkl do espaço recíproco.

5 ESFERA DE REFLEXÃO (ESFERA DE EWALD)

Uma maneira mais simples e fácil de visualizar a lei de Bragg é através da esfera de reflexão (denominada esfera de Ewald). A rede recíproca é mostrada esquematicamente, em duas dimensões, na Fig. 6. A direção do feixe incidente é mostrada pelo vetor \vec{S}_o/λ , que corresponde a um vetor de comprimento $1/\lambda$ que termina na origem da rede recíproca, e que passa pela origem da esfera de reflexão. Qualquer ponto hkl recíproco (ou nó da rede) que caia sobre a superfície da esfera, representa um conjunto de planos (hkl) na qual a lei de Bragg é satisfeita. Fica bem evidente que a relação dos três vetores \vec{S}_o/λ , \vec{S}/λ e \vec{H}_{hkl} mostrados na figura, expressa muito bem a lei de Bragg. A direção do feixe difratado é dada pelo vetor \vec{S}/λ , que passa pelo centro da esfera e termina no ponto hkl . Ou seja, a lei de Bragg é satisfeita, para um conjunto de planos (hkl) , pelo simples fato de que os pontos hkl da rede recíproca tocam a superfície da esfera de reflexão.

Figura 6 – Representação bidimensional da esfera de reflexão no espaço recíproco.



Fonte: Modificada pelo autor [1].

Fórmula da distância d_{hkl}

Para o uso da equação de Bragg, precisamos calcular a distância interplanar d_{hkl} . Assumindo que conhecemos os comprimentos dos três eixos cristalinos, e os ângulos entre eles, podemos chegar a uma relação do tipo:

$$d_{hkl} = f(a_1, a_2, a_3, \alpha_{12}, \alpha_{23}, \alpha_{31}, h, k, l). \quad (5.1)$$

Iniciemos pela seguinte equação:

$$\begin{aligned} \left| \vec{H}_{hkl} \right| &= \frac{1}{d_{hkl}^2} = (h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot (h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \\ &= h^2\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_1 + k^2\vec{b}_2 \cdot \vec{b}_2 + l^2\vec{b}_3 \cdot \vec{b}_3 + 2hk\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 + 2kl\vec{b}_2 \cdot \vec{b}_3 + 2hl\vec{b}_3 \cdot \vec{b}_1. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Usando a definição dos vetores recíprocos $\vec{b}_1\vec{b}_2\vec{b}_3$ em função dos vetores cristalinos $\vec{a}_1\vec{a}_2\vec{a}_3$, e usando a equação

$$\begin{aligned} (\vec{a}_i \times \vec{a}_j) \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k) &= \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j \vec{a}_j \cdot \vec{a}_k - \vec{a}_j \cdot \vec{a}_k \vec{a}_j \cdot \vec{a}_i \\ &= a_i a_j^2 a_k (\cos \alpha_{ij} \cos \alpha_{jk} - \cos \alpha_{ik}), \\ \left| \vec{a}_i \times \vec{a}_j \right|^2 &= a_i^2 a_j^2 \sin^2 \alpha_{ij}, \end{aligned} \quad (5.3)$$

chegamos à seguinte relação:

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{hkl}^2} &= \frac{a_i^2 a_j^2 a_k^2}{V^2} \left\{ \frac{h^2 \sin^2 \alpha_{23}}{a_1^2} + \frac{k^2 \sin^2 \alpha_{31}}{a_2^2} + \frac{l^2 \sin^2 \alpha_{12}}{a_3^2} \right. \\ &\quad + \frac{2hk(\cos \alpha_{23} \cos \alpha_{31} - \cos \alpha_{12})}{a_1 a_2} \\ &\quad + \frac{2kl(\cos \alpha_{31} \cos \alpha_{12} - \cos \alpha_{23})}{a_2 a_3} \\ &\quad \left. + \frac{2lh(\cos \alpha_{12} \cos \alpha_{23} - \cos \alpha_{31})}{a_3 a_1} \right\}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

O quadrado do produto triplo escalar pode ser convenientemente expressado na forma do determinante em termos do produto escalar simples entre os eixos cristalinos:

$$V^2 = (\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3)^2 = \begin{vmatrix} \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 & \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 & \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_3 \\ \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_1 & \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2 & \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3 \\ \vec{a}_3 \cdot \vec{a}_1 & \vec{a}_3 \cdot \vec{a}_2 & \vec{a}_3 \cdot \vec{a}_3 \end{vmatrix}.$$

Para confirmar a notação cristalográfica usual, devemos tomar as seguintes igualdades:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= \vec{a}, & \alpha_{23} &= \alpha \\ \vec{a}_2 &= \vec{b}, & \alpha_{31} &= \beta \\ \vec{a}_3 &= \vec{c}, & \alpha_{12} &= \gamma. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Combinando as equações, e mudando para a notação cristalográfica, obtemos

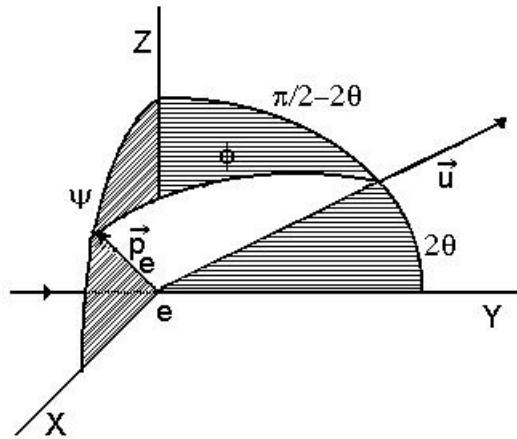
a fórmula do espaçamento interplanar para o caso mais geral de um cristal triclinico.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{(1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma)} \times \left\{ \frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ac} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \right\}. \quad (5.6)$$

6 ESPALHAMENTO POR UM ÚNICO ELÉTRON (J.J. THOMSON)

Consideremos inicialmente que um elétron de carga $-e$, e massa m , é mantido na origem do eixo XYZ por uma pequena força restauradora, conforme o mostrado pela Fig. 7. Uma onda plana constituída por um feixe de raios-X monocromático, pode ser representada pelo campo elétrico incidente

Figura 7 – Raios-X espalhados por um único elétron.



Fonte: Modificada pelo autor [2].

$$\vec{E}_o \exp \left[i\omega_o t - 2\pi i \vec{S}_o \cdot \vec{r} \right], \quad (6.1)$$

que atuará sobre esse elétron. Nesta expressão, \vec{E}_o é o vetor campo elétrico incidente, \vec{S}_o é o vetor de onda da onda incidente, $\omega_o = 2\pi\nu_o$, onde ν_o é a frequência da onda incidente. Vamos assumir, por simplicidade, que a frequência natural do elétron é pequena comparada com a frequência do campo elétrico incidente de raios-X. A força externa atuante no elétron é expressada por:

$$-e\vec{E}_o \exp[i\omega_o t]. \quad (6.2)$$

Desde que a força restauradora seja pequena, a força imprimida no elétron será igual a:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE_o \exp[i\omega_o t], \quad (6.3)$$

onde x é o deslocamento médio do elétron. A solução da equação diferencial do movimento é:

$$\vec{x} = \frac{e}{m\omega_o^2} \vec{E}_o. \quad (6.4)$$

O momento do elétron é $-ex$; ou seja,

$$\begin{aligned} -e\vec{x} &= \vec{p}_e \exp[i\omega_o t] \\ \vec{p}_e &= -\frac{e^2}{m\omega_o^2} \vec{E}_o. \end{aligned}$$

A polarizabilidade α_e , é, por definição, o momento de dipolo induzido por um campo unitário

$$\alpha_e = -\frac{e^2}{m\omega_o^2}. \quad (6.5)$$

De acordo com a teoria eletromagnética, um oscilador ou dipolo oscilante $p_e e^{i\omega_o t}$ produz um campo eletromagnético. Deste modo, os campos magnéticos e elétricos produzidos por este dipolo, para grandes distâncias, e quando comparado com o comprimento de onda, são dados por [3]:

$$\begin{aligned} e^{i\omega_o t} \vec{H}_e &= (\vec{u} \times \vec{p}_e) \frac{\omega_o^2}{c^2 R} \exp[i\omega_o t - 2\pi i \vec{S} \cdot \vec{R}] \\ e^{i\omega_o t} \vec{E}_e &= (\vec{u} \times \vec{p}_e) \times \vec{u} \frac{\omega_o^2}{c^2 R} \exp[i\omega_o t - 2\pi i \vec{S} \cdot \vec{R}], \end{aligned} \quad (6.6)$$

onde $\vec{R} = R\vec{u}$ é a distância entre o vetor dipolo e o ponto de observação, e $\vec{S} = \frac{1}{\lambda} \vec{u}$. Estas equações representam ondas esféricas originadas pelo dipolo. A intensidade média no ponto de observação é dada por:

$$I_e = \frac{c}{8\pi} \left| \vec{E}_e \right|^2, \quad (6.7)$$

enquanto que a intensidade da onda incidente é

$$I_o = \frac{c}{8\pi} \left| \vec{E}_o \right|^2. \quad (6.8)$$

Substituindo o vetor de onda incidente e espalhado pelo elétron nas expressões da intensidade, chegamos à seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \left| (\vec{u} \times \vec{p}_e) \frac{\omega_o^2}{c^2 R} \exp[i\omega_o t - 2\pi i \vec{S} \cdot \vec{R}] \right|^2 &= \left| |\vec{u}| |\vec{p}_e| \frac{\omega_o^2}{c^2 R} \exp[i\omega_o t - 2\pi i \vec{S} \cdot \vec{R}] \right|^2 \\ &= |\vec{p}_e|^2 \sin^2 \phi \left(\frac{\omega_o^2}{c^2 R} \right)^2. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Como:

$$\vec{p}_e = -\frac{e^2}{m\omega_o^2} \vec{E}_o, \quad (6.10)$$

temos que

$$I_e = \left(\frac{e^2}{mc^2 R} \sin \phi \right)^2 I_o. \quad (6.11)$$

Se a onda é não polarizada, o ângulo ϕ torna-se indeterminado e o termo $\sin^2 \phi$ deve ser trocado pelo seu valor médio; ou seja,

$$\begin{aligned}
 \overline{\sin^2 \phi} &= 1 - \overline{\cos^2 \phi} = \overline{\cos^2 \psi} \cos\left(\frac{\pi}{2} - 2\theta\right) \\
 &= 1 - \overline{\cos^2 \psi} \sin^2 2\theta \\
 &= 1 - \frac{1}{2} (1 - \cos 2\theta) \\
 &= \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2},
 \end{aligned} \tag{6.12}$$

onde 2θ é o ângulo de espalhamento, ou seja, o ângulo entre a direção do feixe incidente e a direção do feixe espalhado. Portanto, a intensidade de espalhamento fica reduzida à seguinte expressão:

$$I_e = I_o \left(\frac{e^2}{mc^2 R} \right)^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right), \tag{6.13}$$

onde $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ é o fator de polarização da onda espalhada por um elétron. Esta expressão nos mostra que a intensidade de espalhamento por um único elétron é independente da frequência de raios-X.

7 FATOR DE ESPALHAMENTO ATÔMICO

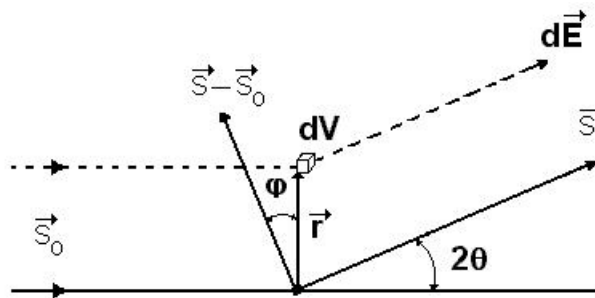
Denotemos o fator de espalhamento atômico pela razão entre as amplitudes de espalhamento por um único átomo E_a e pelo elétron isolado E_e :

$$f = \frac{E_a}{E_e}. \quad (7.1)$$

Quando os elétrons espalham em fase um com outro, o valor máximo de f é igual ao número atômico Z , que corresponde ao número total de elétrons no átomo. Vamos supor que a distribuição de elétrons seja simetricamente esférica e a quantidade de carga, representado pela densidade de carga $\rho(r)$, que contém num dado elemento de volume dV (Fig. 8) do átomo é

$$dq = \rho(\vec{r})dV. \quad (7.2)$$

Figura 8 – Espalhamento de um átomo isolado com densidade de carga radialmente simétrico.



Fonte: Modificada pelo autor [1].

Assim, a razão entre a amplitude da onda espalhada por este elemento de volume, dE_a , e a amplitude da onda espalhada por um elétron na mesma direção é a mesma entre as suas cargas

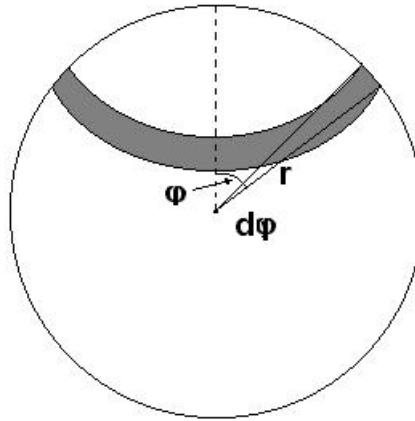
$$df = \frac{dE_a}{E_e} = \frac{dq}{e} = \frac{\rho(\vec{r})dV}{e}. \quad (7.3)$$

Somando sobre toda contribuição de diferentes elementos de volume, é preciso levar em consideração a diferença de caminho em cada ponto do átomo:

$$df = \frac{\rho(\vec{r})}{e} \exp \left[\frac{2\pi i (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{r}}{\lambda} \right] dV, \quad (7.4)$$

onde a exponencial representa a relação de fase entre as diferentes partes do átomo. A contribuição total é obtida pela integração, em coordenadas esféricas (Fig. 9), desde que a densidade de carga seja simétrica, sobre todo o volume, ou seja:

Figura 9 – Elemento de volume anular de raio $r \sin \varphi$ e largura $rd\varphi$.



Fonte: Modificada pelo autor [1].

$$dV = (2\pi r \sin \varphi)(rd\varphi)dr = 2\pi r^2 \sin \varphi d\varphi dr \quad (7.5)$$

$$k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta. \quad (7.6)$$

Como:

$$\left| \vec{S} - \vec{S}_o \right| = 2 \sin \theta, \quad (7.7)$$

a partir de uma análise gráfica, obtemos que

$$\left(\vec{S} - \vec{S}_o \right) \cdot \vec{r} = \left| \vec{S} - \vec{S}_o \right| r \cos \varphi = 2r \cos \varphi \sin \theta, \quad (7.8)$$

substituindo na expressão em df e integrando, chegamos a:

$$f = \frac{1}{e} \int_{r=0}^{r=\infty} \int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi} \rho(r) \exp[ikr \cos \varphi] 2\pi r^2 \sin \varphi d\varphi dr. \quad (7.9)$$

A seguinte integral já é conhecida na literatura:

$$\int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi} \exp[ikr \cos \varphi] \sin \varphi d\varphi = \frac{1}{ikr} \exp[ikr \cos \varphi] \Big|_0^\pi = \frac{2}{kr} \frac{e^{ik} - e^{-ik}}{2i} = \frac{2 \sin kr}{kr}, \quad (7.10)$$

logo o fator de espalhamento atômico fica reduzido à seguinte expressão:

$$f = \int_{r=0}^{r=\infty} r^2 \rho(r) \frac{\sin kr}{kr} dr. \quad (7.11)$$

Esta expressão é correta quando a distribuição de carga é esfericamente simétrica, e a energia dos raios-X não é próxima da energia da borda de absorção do átomo. Vamos deduzir o fator de espalhamento atômico para o átomo mais simples, o átomo de hidrogênio.

De acordo com a mecânica Quântica, a função de onda para o átomo de hidrogênio, que satisfaz a equação de Schrödinger, é dada por:

$$\Psi_H = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r/a_B}. \quad (7.12)$$

Esta é a solução exata para o átomo de hidrogênio, que tem um elétron que se move esfericamente simétrico em torno do seu núcleo, onde $a_B = 0.53\text{Å}$ é o raio de Bohr do hidrogênio. A densidade de probabilidade é calculada em função do módulo quadrado da função de onda:

$$|\Psi_H|^2 = \frac{1}{\pi a_B^3} e^{-2r/a_B}. \quad (7.13)$$

Desde que

$$\rho(r) = e |\Psi_H|^2, \quad (7.14)$$

temos que:

$$f_H = 4\pi \int_{r=0}^{r=\infty} \frac{r^2 e^{-2r/a_B} \sin kr}{\pi a_B^3 kr} dr = \frac{4}{a^3 k} \int_{r=0}^{r=\infty} r e^{-2r/a_B} \sin kr dr. \quad (7.15)$$

A integral acima pode ser resolvida da seguinte forma:

$$\int_{x=0}^{x=\infty} x e^{-ax} \sin bx dx = \frac{2ab}{(a^2 + b^2)^2}, \quad (7.16)$$

portanto, encontramos o fator de espalhamento atômico para o átomo de hidrogênio, dado por:

$$f_H = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{a_b k}{2}\right)^2\right]^2} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{2\pi a_b \sin \theta}{\lambda}\right)^2\right]^2}. \quad (7.17)$$

Podemos notar que o fator de espalhamento atômico para o átomo de hidrogênio depende única e exclusivamente de $\sin \theta/\lambda = 1/2d_{hkl}$; ou seja, de acordo com a lei de Bragg, o fator de espalhamento independe do comprimento de onda e é constante para cada plano de espalhamento.

8 DISPERSÃO ANÔMALA

Nos capítulos anteriores não aplicamos raios-x com frequências próximas à frequência eletrônica do elétron do átomo. Nesta seção vamos estudar o caso onde as forças de ligação são levadas em consideração. Se introduzirmos uma força de ligação do elétron, $-m\omega_j^2 x_j$, e um termo de amortecimento, $-k_j \frac{dx_j}{dt}$, a equação de movimento do j-ésimo elétron de massa m , e carga e , sob a ação de um campo elétrico alternado $E_o e^{i\omega_o t}$ da onda incidente, torna-se:

$$\frac{d^2 x_j}{dt^2} + -k_j \frac{dx_j}{dt} + \omega_j^2 x_j = -\frac{e}{m} E_o \exp[i\omega_o t - 2\pi i \vec{S}_o \cdot \vec{r}_j], \quad (8.1)$$

onde ω_j é a frequência natural de vibração do j-ésimo elétron, $-k_j \frac{dx_j}{dt}$ é termo de amortecimento, resultado de emissão da radiação pelas vibrações da partícula. A solução dessa equação diferencial tem a forma:

$$x(t) = \frac{e}{m} \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2 + ik_j \omega} E_o \exp[i\omega t - 2\pi i \vec{S}_o \cdot \vec{r}_j]. \quad (8.2)$$

A polarizabilidade de cada dipolo é dada pela carga multiplicada pelo deslocamento:

$$\alpha(t) = e x(t). \quad (8.3)$$

A susceptibilidade elétrica de N dipolos não-acoplados, com $\omega_j = \omega_o$, $k_j = \gamma$, é definida por:

$$\chi_e = \frac{N e x(t)}{E_o \exp[i\omega t - 2\pi i \vec{S}_o \cdot \vec{r}_j]} = \frac{N e^2}{m} \frac{1}{\omega_o^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (8.4)$$

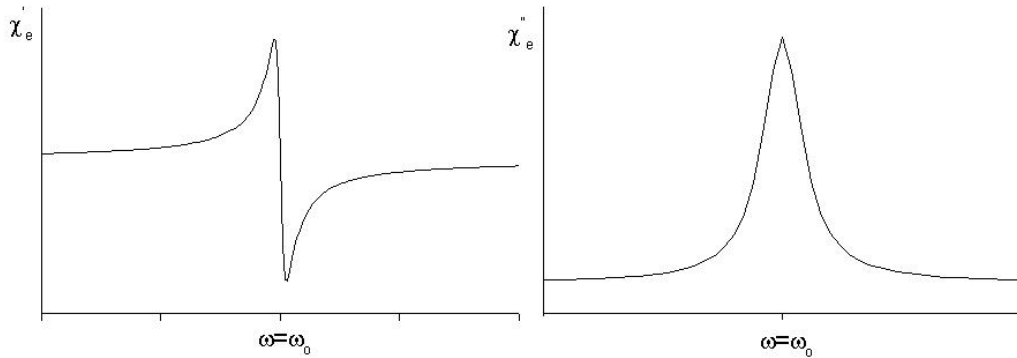
Agora, escrevamos a susceptibilidade com partes real e imaginária:

$$\chi_e = \chi_e' - i\chi_e'' = \frac{N e^2}{m} \left(\frac{\omega_o^2 - \omega^2}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} - i \frac{\gamma\omega}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \right). \quad (8.5)$$

Para $\omega = \omega_o$ a parte real vai para zero e a parte imaginária, como mostrado na Fig. 10, tem o seu valor máximo; logo, ocorre a chamada ressonância de absorção. A parte real da susceptibilidade é fortemente dependente da frequência de ressonância, e próxima a esta frequência ocorre mudança em seu sinal. Este é o fenômeno de dispersão anômala. O campo elétrico produzido pelo dipolo oscilante a uma distância R tem a sua magnitude dada por:

$$E(t) = \frac{\omega^2}{c^2 R} \alpha(t) = \frac{\omega^2}{c^2 R} e x(t) = \frac{\omega^2 e^2 E_o}{m c^2 R} \frac{1}{\omega_o^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} e^{i\omega t}. \quad (8.6)$$

Figura 10 – Susceptibilidade elétrica complexa próxima da frequência de ressonância.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A expressão da amplitude de espalhamento para um elétron livre ($\gamma = 0$ e $\omega_o = 0$) é dada pela seguinte forma:

$$E'(t) = \frac{\omega^2 e^2 E_o}{mc^2 R} e^{i\omega t}. \quad (8.7)$$

Logo, o fator de espalhamento para um elétron fica então sendo definido por:

$$f_e = \frac{E(t)(\text{eletron ligado})}{E'(t)(\text{eletron livre})} = \frac{-\omega^2}{\omega_o^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} = \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_o^2 - i\gamma\omega}. \quad (8.8)$$

O sinal negativo indica que a onda espalhada pelo elétron livre tem uma fase oposta da onda incidente. Separando a parte imaginária da parte real do fator de espalhamento atômico, temos que:

$$f_e = f'_e + i f''_e = \frac{\omega^2(\omega^2 - \omega_o^2)}{(\omega^2 - \omega_o^2)^2 + \gamma^2\omega^2} + i \frac{\gamma\omega^3}{(\omega^2 - \omega_o^2)^2 + \gamma^2\omega^2}. \quad (8.9)$$

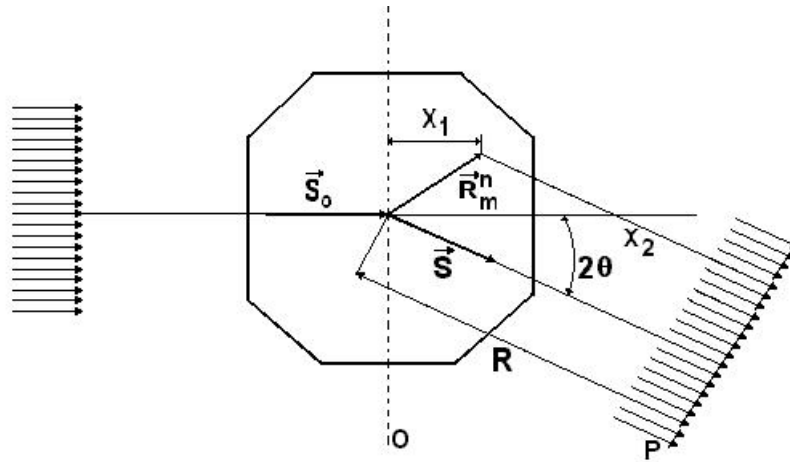
Nota-se, a partir desta última equação, que o termo imaginário é sempre positivo, enquanto que o termo real torna-se negativo, quando $\omega < \omega_o$ e positivo quando $\omega > \omega_o$. Então, para energias associadas com frequências maiores que a frequência natural de absorção, o espalhamento está sempre fora de fase em relação ao feixe de radiação incidente. De fato, quando $\omega \gg \omega_o$, f'_e tende ao valor unitário, enquanto f''_e vai para zero (isto é notado desde que $\gamma \ll \omega$, tal que o termo imaginário pode ser desprezado, exceto quando $\omega \cong \omega_o$). Isto significa que, quando a radiação incidente tem energia alta, os elétrons espalham de acordo com o Modelo de Thomson. Quando $\omega \ll \omega_o$, então f'_e torna-se negativo, com a magnitude proporcional a ω^2/ω_o^2 , e o átomo espalha em fase com a radiação incidente. Esta é a base do espalhamento anômalo para frequência próxima à frequência natural, onde não somente a magnitude do fator de espalhamento muda, mas a fase também. A parte imaginária ainda pode ser desprezada, exceto próximo de ω_o . Fisicamente, o termo imaginário corresponde a ejeção de um elétron mais interno, tal que o seu valor é nulo para energias muito baixas para a retirada de um elétron ligado, que é

o caso onde $\omega < \omega_o$, e tem magnitude diferente de zero para $\omega > \omega_o$.

9 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X POR CRISTAIS IDEAIS (TEORIA CINEMÁTICA)

Vamos, primeiramente, representar a posição de qualquer átomo no cristal (Fig. 11) por um vetor que tenha uma origem em comum por \vec{R}_m^n :

Figura 11 – Caminho percorrido pelos feixes da onda incidente e espalhado.



Fonte: Modificada pelo autor [1].

$$\vec{R}_m^n = m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{c} + \vec{r}_n, \quad (9.1)$$

onde $m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{c}$ define o vetor de origem na m -ésima cela de dimensões $m_1m_2m_3$ e \vec{r}_n é o vetor de origem no n -ésimo átomo dentro da cela unitária. Suponha que o feixe de raios-X monocromático incidente tenha um comprimento de onda λ , e a forma de uma onda plana na origem do cristal. Esta onda atinge o átomo, tocando no final do vetor \vec{R}_m^n , que se desloca de x_1 , tal que o valor do campo elétrico neste ponto é:

$$E_o = E_o \exp \left[2\pi i \left(\frac{c}{\lambda} t - \frac{1}{\lambda} x_1 \right) \right], \quad (9.2)$$

onde E_o é a amplitude do campo elétrico do feixe incidente. O átomo espalha o campo incidente na direção do vetor \vec{S} , de tal modo que o seu valor, quando atinge o ponto P, a uma distância x_2 do átomo que está sendo considerado, é:

$$E_p = f_n e^2 \frac{E_o}{mc^2 R} \exp \left[2\pi i \left(\frac{c}{\lambda} t - \frac{1}{\lambda} (x_1 + x_2) \right) \right], \quad (9.3)$$

onde x_1 , x_2 e $x_1 + x_2$ podem ser obtidos geometricamente:

$$\begin{aligned} x_1 &= \vec{R}_m^n \cdot \vec{S}_o \\ x_2 &= |\vec{R}| - \vec{R}_m^n \cdot \vec{S} \\ x_1 + x_2 &= |\vec{R}| - \vec{R}_m^n \cdot (\vec{S} - \vec{S}_o), \end{aligned} \quad (9.4)$$

logo o campo elétrico no ponto P é dado por:

$$E_p = f_n e^2 \frac{E_o}{mc^2 R} \exp \left[2\pi i \left[\frac{c}{\lambda} t - \frac{1}{\lambda} \left(|\vec{R}| - \vec{R}_m^n \cdot (\vec{S} - \vec{S}_o) \right) \right] \right]. \quad (9.5)$$

Esta é a expressão para o campo elétrico espalhado por cada átomo. De acordo com a definição de \vec{R}_m^n , devemos fazer a soma sobre todos os átomos n e então adicioná-los a todas as contribuições da cela no cristal pela soma sobre m_1 , m_2 e m_3 da seguinte forma:

$$E_p = e^2 \frac{E_o}{mc^2 R} \sum_n \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m_3} f_n \exp \left[2\pi i \left[\frac{c}{\lambda} t - \frac{1}{\lambda} \left(|\vec{R}| - (m_1 \vec{a} + m_2 \vec{b} + m_3 \vec{c} + \vec{r}_n) \cdot (\vec{S} - \vec{S}_o) \right) \right] \right]. \quad (9.6)$$

O fator de estrutura para somente uma cela unitária é definido por:

$$F = \sum_n f_n \exp \left[2\pi i \frac{(\vec{S} - \vec{S}_o) \cdot \vec{r}_n}{\lambda} \right]. \quad (9.7)$$

Reagrupando os termos, obtemos:

$$\begin{aligned} E_p &= e^2 \frac{E_o}{mc^2 R} F \exp \left[\frac{2\pi i (ct - R)}{\lambda} \right] \\ &\quad \times \sum_{m_1} \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} m_1 \vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_o) \right] \\ &\quad \times \sum_{m_2} \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} m_2 \vec{b} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_o) \right] \\ &\quad \times \sum_{m_3} \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} m_3 \vec{c} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_o) \right]. \end{aligned} \quad (9.8)$$

De acordo com o modelo de cristal, o número total de cela unitária é dado por:

$$M = M_1 \times M_2 \times M_3. \quad (9.9)$$

Cada soma pode ser escrita em termos de uma série geométrica:

$$\sum_{m=0}^{M-1} ar^m = a + ar + ar^2 + \dots + ar^{M-1} = \frac{ar^M - a}{r - 1}, \quad (9.10)$$

usando esta expressão, obtemos o campo elétrico no ponto P:

$$\begin{aligned}
E_p = e^2 \frac{E_o}{mc^2 R} F \exp \left[\frac{2\pi i(ct - R)}{\lambda} \right] \\
\times \frac{\exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} M_1 \vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_o) \right] - 1}{\exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_o) \right] - 1} \\
\times \frac{\exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} M_2 \vec{b} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_o) \right] - 1}{\exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{b} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_o) \right] - 1} \\
\times \frac{\exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} M_3 \vec{c} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_o) \right] - 1}{\exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{c} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_o) \right] - 1}.
\end{aligned} \tag{9.11}$$

Como a intensidade em P é proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico,

$$I_P = \frac{c}{8\pi} \left| \vec{E}_P \right|^2 \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} = \frac{c}{8\pi} \vec{E}_P \cdot \vec{E}_P^* \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2}, \tag{9.12}$$

e

$$\begin{aligned}
\left(\frac{e^{iMx} - 1}{e^{ix} - 1} \right) \times \left(\frac{e^{-iMx} - 1}{e^{-ix} - 1} \right) &= \left(\frac{e^{iMx} - 1}{e^{ix} - 1} \right) \frac{e^{-i\frac{Mx}{2}}}{e^{-i\frac{x}{2}}} \left(\frac{e^{-iMx} - 1}{e^{-ix} - 1} \right) \frac{e^{i\frac{Mx}{2}}}{e^{i\frac{x}{2}}} \\
&= \left(\frac{e^{i\frac{Mx}{2}} - e^{-i\frac{Mx}{2}}}{e^{-i\frac{x}{2}} - e^{-i\frac{x}{2}}} \right) \times \left(\frac{e^{i\frac{Mx}{2}} - e^{-i\frac{Mx}{2}}}{e^{-i\frac{x}{2}} - e^{-i\frac{x}{2}}} \right) = \frac{\sin^2 Mx/2}{\sin^2 x/2},
\end{aligned} \tag{9.13}$$

temos que:

$$I_P = I_e F^2 \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_o) \cdot M_1 \vec{a}}{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_o) \cdot \vec{a}} \times \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_o) \cdot M_2 \vec{b}}{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_o) \cdot \vec{b}} \times \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_o) \cdot M_3 \vec{c}}{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_o) \cdot \vec{c}}, \tag{9.14}$$

onde I_e é a intensidade espalhada por um único elétron. A função $\frac{\sin^2 Mx}{\sin^2 x}$ é zero em qualquer ponto, exceto para $x = q\pi$, onde q é qualquer inteiro incluindo o zero, e seu valor máximo é M^2 . Logo a intensidade é dada por:

$$I_P = I_e F^2 M^2, \tag{9.15}$$

onde M é o número máximo e total de celas unitárias no cristal:

$$M^2 = M_1^2 M_2^2 M_3^2. \tag{9.16}$$

Podemos, então, notar que a intensidade que atinge o ponto P é proporcional ao quadrado do número total de celas unitárias no cristal, e ao quadrado da magnitude do fator de estrutura. A intensidade do feixe difratado pode ser usada para determinar a magnitude do fator de estrutura, que depende do arranjo atômico dentro da cela unitária.

10 FATOR DE ESTRUTURA CRISTALINO

Quando as três equações de Laue são satisfeitas, o vetor $\left(\frac{\vec{S}-\vec{S}_o}{\lambda}\right)$ coincide com o vetor da rede recíproca \vec{H}_{hkl} . Logo, podemos escrever o fator de estrutura como:

$$F = \sum_n f_n \exp \left[2\pi i \left(\frac{\vec{S}-\vec{S}_o}{\lambda} \right) \cdot \vec{r}_n \right] = \sum_n f_n \exp \left[2\pi i \vec{H}_{hkl} \cdot \vec{r}_n \right]. \quad (10.1)$$

O vetor \vec{r}_n do n-ésimo átomo dentro da cela unitária é definido por

$$\vec{r}_n = x_n \vec{a} + y_n \vec{b} + z_n \vec{c}, \quad (10.2)$$

onde x_n , y_n e z_n são as coordenadas fracionárias da origem da cela unitária, e \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} são os eixos cristalinos. Sabemos, ainda, que o vetor da rede recíproca é definido por

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3. \quad (10.3)$$

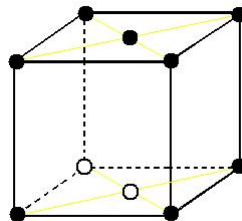
Logo,

$$F_{hkl} = \sum_n^N f_n \exp[2\pi i(x_n h + y_n k + z_n l)], \quad (10.4)$$

Esta expressão mostra que a magnitude depende somente da disposição relativa dos N átomos na cela unitária, e de seus respectivos fatores de espalhamento f_n . Por exemplo, para um cristal que contenha N=4 átomos, podemos representar o fator de estrutura no plano complexo e notar que o fator de estrutura é normalmente uma quantidade complexa tendo uma magnitude e um ângulo de fase. Como a intensidade difratada é proporcional a $F^2 = FF^*$, experimentalmente é possível determinar a amplitude F do fator de estrutura, mas não a fase.

10.1 Cela de Base Centrada

Figura 12 – Cela de Base Centrada



Fonte: Elaborado pelo autor.

Dois átomos do mesmo tipo, com as respectivas celas unitárias localizadas em

0 0 0 e 1/2 1/2 0.

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \exp[2\pi i(x_n h + y_n k + z_n l)] = f e^{2\pi i 0} + f e^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{k}{2})} = f(1 + e^{\pi i(h+k)}). \quad (10.5)$$

Se h e k são ambos pares ou ambos ímpares, ou seja, índices não "misturados", então a soma h+k, é sempre par; logo, $e^{\pi i(h+k)}$ tem valor 1.

$F = 2f$ para h e k não misturados.

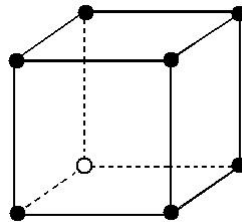
Se h e k são pares ou ímpares, i.e., misturados, a soma h+k é sempre ímpar e $e^{\pi i(h+k)}$ tem valor -1. Assim,

$F = 0$ para h e k misturados.

Note que o valor do índice l não tem efeito sobre o fator de estrutura. Por exemplo, para as reflexões 111, 112, 113 e 021, 022, 023 ocorre o mesmo valor de F, igual a 2f. No entanto, para reflexões em 011, 012, 013 e 101, 102 e 103, o fator de estrutura é igual a zero.

10.2 Cella Simples

Figura 13 – Cella Simples.

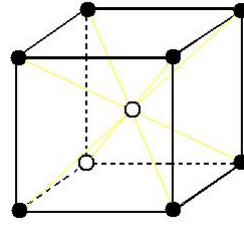


Fonte: Elaborado pelo autor.

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \exp[2\pi i(x_n h + y_n k + z_n l)] = f e^{2\pi i 0} = f. \quad (10.6)$$

Aqui, F é independente de h, k e l, e é o mesmo para todas as reflexões.

Figura 14 – Cella de Corpo Centrado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

10.3 Cella de Corpo Centrado

Esta cela tem dois átomos do mesmo tipo localizados em $0\ 0\ 0$ e $1/2\ 1/2\ 1/2$.

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \exp[2\pi i(x_n h + y_n k + z_n l)] = f e^{2\pi i 0} + f e^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2})} = f(1 + e^{\pi i(h+k+l)}). \quad (10.7)$$

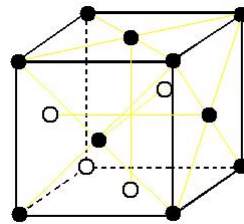
$$F = 2f \text{ para } (h+k+l) = \text{par}$$

$$F = 0 \text{ para } (h+k+l) = \text{ímpar}$$

Podemos concluir, a partir de considerações geométricas, que a cela de base centrada produziria uma reflexão 001, o que não ocorreria a uma cela de corpo centrado. Este resultado está de acordo com o fator de estrutura dessas duas celas.

10.4 Cella de Face Centrada

Figura 15 – Cella de Face Centrada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Vamos tomar 4 átomos do mesmo tipo, localizados, respectivamente, em $0\ 0\ 0$

0, 1/2 1/2 0, 1/2 0 1/2 e 0 1/2 1/2.

$$\begin{aligned}
 F_{hkl} &= \sum_n f_n \exp[2\pi i(x_n h + y_n k + z_n l)] \\
 &= f e^{2\pi i 0} + f e^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{k}{2})} + f e^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{l}{2})} + f e^{2\pi i(\frac{k}{2} + \frac{l}{2})} \\
 &= f(1 + e^{\pi i(h+k+l)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}).
 \end{aligned} \tag{10.8}$$

Se h, k e l são índices não misturados, então todas as três somas, (h+k), (h+l) e (k+l), são pares e cada termo terá um valor 1 de tal forma que:

$$F = 4f \text{ para índices não misturados.}$$

Se h, k e l são misturados, a soma de todas as três exponenciais vale -1; ou, então, dois dos índices são ímpares ou dois são pares. Suponhamos, por exemplo, 012, h e l são pares e k é ímpar; logo,

$$F = f(1 - 1 + 1 - 1) = 0 \text{ para índices misturados.}$$

Portanto, ocorrerão reflexões para planos tais como (111), (200) e (220), mas não para os planos (100), (210), (112), etc. Estes exemplos mostram que o fator de estrutura é independente da forma e tamanho da cela unitária.

Vamos ilustrar o exemplo de um cristal que apresenta dois átomos diferentes na cela unitária, que é o caso do cristal de NaCl. Este cristal tem a rede cúbica com 4 Na e 4 Cl, por cela unitária, com suas respectivas localizações dadas abaixo:

Neste caso, o fator de espalhamento para cada átomo deve ser inserido na equação do fator de estrutura.

$$\begin{aligned}
 F_{hkl} &= \sum_n f_n \exp[2\pi i(x_n h + y_n k + z_n l)] \\
 &= f_{Na} \left[e^{2\pi i 0} + e^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{k}{2})} + e^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{l}{2})} + e^{2\pi i(\frac{k}{2} + \frac{l}{2})} \right] \\
 &+ f_{Cl} \left[e^{2\pi i(\frac{k}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2})} + e^{2\pi i(\frac{l}{2})} + e^{2\pi i(\frac{k}{2})} + e^{2\pi i(\frac{h}{2})} \right] \\
 &= f_{Na} (1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}) \\
 &+ f_{Cl} (e^{\pi i(h+k+l)} + e^{\pi i l} + e^{\pi i k} + e^{\pi i h}) \\
 &= f_{Na} (1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}) \\
 &+ f_{Cl} e^{\pi i(h+k+l)} (1 + e^{-\pi i(h+k)} + e^{-\pi i(h+l)} + e^{-\pi i(k+l)}).
 \end{aligned} \tag{10.9}$$

Como $e^{n\pi i} = e^{-n\pi i}$, para qualquer n inteiro, temos que:

$$F = (f_{Na} + f_{Cl}e^{\pi i(h+k+l)}) (1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}). \quad (10.10)$$

Podemos, assim, notar que os termos que correspondem à translação de face centrada aparece no segundo fator, com o seu valor igual a zero para índices misturados, e igual a 4 para índices não misturados. Isto mostra que o NaCl têm a rede de face centrada, e que:

$F = 0$ para índices misturados.

Para índices não misturados:

$$F = 4 (f_{Na} + f_{Cl}e^{\pi i(h+k+l)}) = 4 (f_{Na} + f_{Cl}) \text{ para } h+k+l = \text{par},$$

$$F = 4 (f_{Na} - f_{Cl}) \text{ para } h+k+l = \text{ímpar}.$$

Neste caso, há mais que 4 átomos por cela unitária, mas a rede cúbica é de face centrada. A introdução de átomos adicionais não elimina qualquer reflexão presente no caso da cela de 4 átomos, mas isto decrescerá algumas reflexões na intensidade. Por exemplo, a reflexão 111 que envolve a diferença, e não a soma, da potência espalhada dos dois átomos.

10.5 Cela Hexagonal *close-packed*

Outro exemplo do cálculo do fator de estrutura é dado abaixo. A cela hexagonal *close-packed* tem 2 átomos de mesmo tipo localizados, respectivamente, em $0\ 0\ 0$ e $1/3\ 2/3\ 1/2$.

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_n f_n \exp[2\pi i(x_n h + y_n k + z_n l)] \\ &= f \left[e^{2\pi i 0} + e^{2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2} \right)} \right] \\ &= f \left[1 + e^{2\pi i \left(\frac{(h+2k)}{3} + \frac{l}{2} \right)} \right]. \end{aligned} \quad (10.11)$$

Escrevendo a forma $\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} = g$

$$F = f(1 + e^{2\pi i g}). \quad (10.12)$$

Desde que g pode ter valores fracionários, tais como $1/3$, $2/3$, $5/3$, etc, esta expressão é complexa. Multiplicando-a pelo complexo conjugado, obtemos:

$$\begin{aligned}
 F^2 &= f^2 [1 + e^{2\pi ig}] [1 + e^{-2\pi ig}] \\
 &= f^2 [2 + e^{2\pi ig} + e^{-2\pi ig}] = f^2 [2 + 2\cos(2\pi g)] \quad (10.13) \\
 &= f^2 [2 + 2(2\cos^2(\pi g) - 1)] = 4f^2 \cos^2 \pi g = 4f^2 \cos^2 \left[\pi \left(\frac{(h+2k)}{3} + \frac{l}{2} \right) \right].
 \end{aligned}$$

onde $F^2 = 0$, se $(h+2k)$ é um múltiplo de 3 e l é ímpar.

As reflexões que não são encontradas são 111, 113, 221, 223, que na estrutura hexagonal é reconhecida como sendo *close-packed*. Nem todas as reflexões presentes têm o mesmo fator de estrutura. Por exemplo, se $(h+2k)$ é um múltiplo de 3 e l é par, então $\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} = n$, onde n é um inteiro,

$$\begin{aligned}
 \cos n\pi &= \pm 1, \\
 \cos^2 n\pi &= 1.
 \end{aligned}$$

Logo, temos que

$$F^2 = 4f^2. \quad (10.14)$$

Quando todos os índices hkl são considerados, o resultado pode ser listado conforme a Tabela 1 abaixo:

Tabela 1 – Extinção para uma cela hexagonal *close-packed*.

$h+2k$	l	F^2
$3n$	ímpar	0
$3n$	par	$4f^2$
$3n \pm 1$	ímpar	$3f^2$
$3n \pm 1$	par	f^2

Fonte: Elaborada pelo autor.

10.6 Fator de estrutura para o cristal de GaAs

Tabela 2 – Coordenadas do Ga e As.

Ga	000	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
As	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

$$\begin{aligned}
F_{hkl} &= \sum_n f_n \exp[2\pi i(x_n h + y_n k + z_n l)] \\
&= f_{Ga} \left[e^{2\pi i 0} + e^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{k}{2})} + e^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{l}{2})} + e^{2\pi i(\frac{k}{2} + \frac{l}{2})} \right] \\
&+ f_{As} \left[e^{2\pi i(\frac{h}{4} + \frac{k}{4} + \frac{l}{4})} + e^{2\pi i(\frac{3h}{4} + \frac{3k}{4} + \frac{l}{4})} + e^{2\pi i(\frac{3h}{4} + \frac{k}{4} + \frac{3l}{4})} + e^{2\pi i(\frac{h}{4} + \frac{3k}{4} + \frac{3l}{4})} \right] \\
&= f_{Ga} (1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}) \\
&+ f_{As} \left(e^{\pi i \frac{(h+k+l)}{2}} + e^{\pi i \frac{(3h+3k+l)}{2}} + e^{\pi i \frac{(3h+k+3l)}{2}} + e^{\pi i \frac{(h+3k+3l)}{2}} \right) \\
&= f_{Ga} (1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}) \\
&+ f_{As} e^{\pi i \frac{(h+k+l)}{2}} (1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}) \\
&= \left(f_{Ga} + f_{As} e^{\pi i \frac{(h+k+l)}{2}} \right) (1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}).
\end{aligned} \tag{10.15}$$

Para casos onde h,k,l sejam índices pares e a soma seja múltiplo ímpar de 2, o fator de estrutura torna-se:

$$F = 4(f_{Ga} - f_{As}), \tag{10.16}$$

e para casos onde a soma seja múltiplo par de 2,

$$F = 4(f_{Ga} + f_{As}). \tag{10.17}$$

Para os casos onde h,k,l são índices ímpares:

$$F = 4(f_{Ga} \pm i f_{As}), \tag{10.18}$$

e para os casos onde h,k,0, onde h,k sejam pares,

$$F = 4(f_{Ga} + f_{As}). \tag{10.19}$$

Tomemos, por exemplo, o cristal de diamante, que tem a rede cúbica de face centrada, mas contém 8 carbonos por cela unitária. Todas as reflexões que tenham índices pares, tais como, 200, 222, 420, etc, são chamadas de reflexões proibidas por apresentarem intensidades teóricas nulas (por exemplo: o cristal de Si).

11 LARGURAS DE PICOS DE DIFRAÇÃO

Quando as três equações de Laue são satisfeitas, podemos afirmar que a seguinte relação é válida:

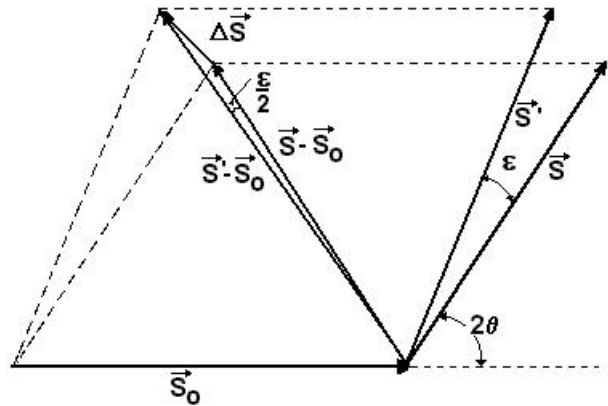
$$\vec{S} - \vec{S}_o = \lambda \vec{\sigma}_{hkl}. \quad (11.1)$$

De acordo com a equação:

$$I_P = I_e F^2 \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_o) \cdot M_1 \vec{a}}{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_o) \cdot \vec{a}} \times \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_o) \cdot M_2 \vec{b}}{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_o) \cdot \vec{b}} \times \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_o) \cdot M_3 \vec{c}}{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_o) \cdot \vec{c}}, \quad (11.2)$$

a intensidade cai rapidamente para zero quando a equação acima é violada. Para estimar

Figura 16 – Geometria de espalhamento para dois vetores de ondas espalhados S e S' deslocados de $\Delta \vec{S}$



Fonte: Modificada pelo autor [1].

o intervalo onde a intensidade ainda possui uma magnitude apreciável, vamos desviar ligeiramente a direção do feixe difratado de 2θ , por um pequeno ângulo ϵ como ilustra a Fig. 16. As novas direções do feixe difratado podem ser representadas pelo vetor unitário \vec{S}' , enquanto o vetor diferença é deslocado de $\Delta \vec{S}$, tal que

$$\vec{S}' - \vec{S}_o = \vec{S} - \vec{S}_o + \Delta \vec{S} = \lambda \vec{\sigma}_{hkl} + \Delta \vec{S}. \quad (11.3)$$

Substituindo $\vec{S}' - \vec{S}_o$ na equação para a intensidade I_P , obtemos que

$$I_P = I_e F^2 \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S}' - \vec{S}_o) \cdot M_1 \vec{a}}{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S}' - \vec{S}_o) \cdot \vec{a}} \times \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S}' - \vec{S}_o) \cdot M_2 \vec{b}}{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S}' - \vec{S}_o) \cdot \vec{b}} \times \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S}' - \vec{S}_o) \cdot M_3 \vec{c}}{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S}' - \vec{S}_o) \cdot \vec{c}}, \quad (11.4)$$

os termos do seno nos três quocientes toma a seguinte forma:

$$\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S}' - \vec{S}_o) \cdot M_1 \vec{a} = \sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\lambda \vec{\sigma} + \Delta \vec{S}) \cdot M_1 \vec{a} = \sin^2 \left(\pi M_1 h + \frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M_1 \vec{a} \right) \quad (11.5)$$

onde o termo à direita da equação pode ser expandido de acordo com a seguinte relação trigonométrica:

$$\sin(A + B) = \sin A \cos B + \sin B \cos A \quad (11.6)$$

o que resultará em

$$\sin^2 \left(\pi M_1 h + \frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M_1 \vec{a} \right) = \sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M_1 \vec{a} \right), \quad (11.7)$$

visto que $\sin \pi M_1 h = 0$, desde de que M e h são números inteiros, e $\cos \pi M_1 h = \pm 1$ pela mesma razão. Com isto é possível reescrever a intensidade I_P como

$$I_P = I_e F^2 \frac{\sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M_1 \vec{a} \right)}{\sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot \vec{a} \right)} \times \frac{\sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M_2 \vec{b} \right)}{\sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot \vec{b} \right)} \times \frac{\sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M_3 \vec{c} \right)}{\sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot \vec{c} \right)}, \quad (11.8)$$

Podemos, ainda, usar a aproximação:

$$\frac{\sin^2 \frac{1}{2} M x}{\sin^2 \frac{1}{2} x} \cong M^2 e^{-M^2 x^2 / 4\pi} \quad (11.9)$$

onde

$$x = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot \vec{a}, \quad (11.10)$$

deduzindo o valor máximo da seguinte expressão (para ϵ muito pequeno):

$$\begin{aligned} \Delta \vec{S} \cdot \vec{a} &= |\Delta \vec{S}| |\vec{a}| \cos 0^\circ = \left[\left| \vec{S}' - \vec{S}_o \right| - \left| \vec{S} - \vec{S}_o \right| \right] a = \\ \left[2 \sin \left(\frac{2\theta + \epsilon}{2} \right) - 2 \sin \theta \right] a &= \left[2 \sin \theta \cos \frac{\epsilon}{2} + 2 \sin \frac{\epsilon}{2} \cos \theta - 2 \sin \theta \right] a = \epsilon a \cos \theta, \end{aligned} \quad (11.11)$$

onde:

$$\begin{aligned} \left| \vec{S}' - \vec{S}_o \right| &= 2 \sin \left(\frac{2\theta + \epsilon}{2} \right) \\ \left| \vec{S} - \vec{S}_o \right| &= 2 \sin \theta, \end{aligned} \quad (11.12)$$

podem ser extraídas diretamente da esfera de Ewald. Assim, a expressão geral da intensidade torna-se

$$\begin{aligned} I_P &\cong I_e F^2 M^2 \exp \left[-\frac{1}{4\pi} \left(\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \epsilon^2 \cos^2 \theta \right) (M_1^2 a^2 + M_2^2 b^2 + M_3^2 c^2) \right] \\ &\cong I_e F^2 M^2 e^{-\frac{\pi}{\lambda^2} \epsilon^2 D^2 \cos^2 \theta}, \end{aligned} \quad (11.13)$$

onde $M = M_1 M_2 M_3$ é o número total de celas, e $D = (M_1^2 a^2 + M_2^2 b^2 + M_3^2 c^2)^{1/2}$ é o valor médio da dimensão da diagonal no cristal.

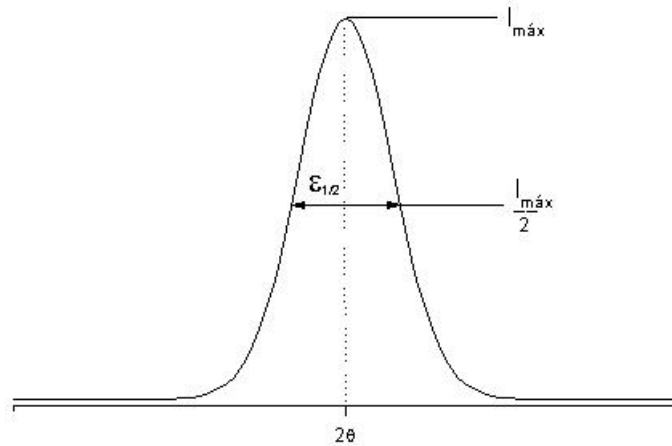
Conforme já notamos, a intensidade I_P tem o seu valor máximo em $\epsilon = 0$; ou seja,

$$(I_P)_{max.} = (I_P)_{\epsilon=0} = I_e F^2 M^2. \quad (11.14)$$

A medida da largura de um pico de difração no ponto onde a intensidade cai para a metade de seu valor máximo, mostrado na Fig. 13, é chamada de *half-maximum width*, ou simplesmente de *half width* $\epsilon_{1/2}$. Calculando a relação da intensidade nos pontos onde $\epsilon = \epsilon_{1/2}$ e $\epsilon = 0$, podemos obter uma relação entre a largura à meia altura e o tamanho de partícula D,

$$\frac{(I_P)_{\epsilon=\epsilon_{1/2}}}{(I_P)_{\epsilon=0}} = \frac{1}{2} \cong \exp \left[-\frac{\pi}{\lambda^2} \epsilon_{1/2}^2 D^2 \cos^2 \theta \right] \quad (11.15)$$

Figura 17 – Largura a meia altura de um pico de difração.



Fonte: Modificada pelo autor [1].

Logo, a largura a meia altura é dada por

$$\epsilon_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\lambda}{D \cos \theta} \cong \frac{1}{2} \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad (11.16)$$

Mesmo que isto seja somente uma estimativa da real largura à meia altura do pico de difração, claramente pode ser mostrado que os picos são muito finos para valores razoavelmente grandes do diâmetro D.

11.1 Efeito da Temperatura

Os efeitos induzidos termicamente pelas vibrações dos átomos produzem mudanças na difração de raios-X, e isto foi inicialmente analisado por Debye em 1913. Neste estudo, ele assume que cada átomo oscila numa posição média no cristal, como um oscilador harmônico, e que cada um pode vibrar independentemente de todos os outros. Uma forma mais simples desta teoria, que é extraída da teoria original de Debye, é apresentada

nesta seção. Consideremos uma estrutura cúbica que consiste de um átomo por ponto da rede de uma rede cúbica primitiva. O vetor para qualquer átomo neste cristal é então, simplesmente, o vetor para o ponto da rede m_1, m_2, m_3 ,

$$\vec{R}_m = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3, \quad (11.17)$$

onde as três bordas da cela tem todas o mesmo comprimento a . Vamos supor que o deslocamento instantâneo de um átomo deste ponto da rede, devido a agitação térmica, é denotado por Δm . Então, a sua nova posição no cristal é dada por:

$$\vec{R}'_m = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3 + \Delta\vec{m} = \vec{R}_m + \Delta\vec{m}. \quad (11.18)$$

As intensidades dos raios-X espalhadas por tais estruturas, expressada em unidades de elétrons, são dadas por:

$$I = \sum_m f_m \exp \left[2\pi i \left(\frac{\vec{S} - \vec{S}_o}{\lambda} \right) \cdot \vec{R}'_m \right] \sum_n f_n \exp \left[2\pi i \left(\frac{\vec{S} - \vec{S}_o}{\lambda} \right) \cdot \vec{R}_n \right] \quad (11.19)$$

onde m e n são índices que representam os vários índices triplos dos pontos da rede cristalina. Desde que esta estrutura simples contém somente um tipo de átomo, $f_m = f_n$, podemos, então, simplificar:

$$I = \sum_m \sum_n f^2 \exp \left[2\pi i \frac{(\vec{S} - \vec{S}_o)}{\lambda} \cdot (\vec{R}'_m - \vec{R}_n) \right]. \quad (11.20)$$

Substituindo \vec{R}'_m e \vec{R}_n , logo após a agitação térmica, obtemos que

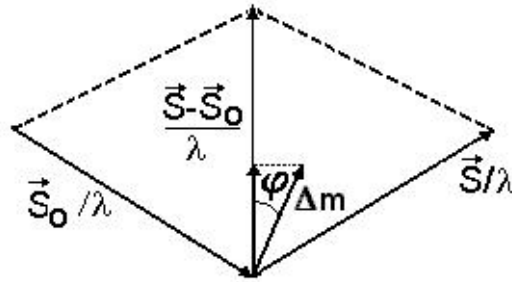
$$I = \sum_m \sum_n f^2 \exp \left[2\pi i \frac{(\vec{S} - \vec{S}_o)}{\lambda} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n) \right] \cdot \exp \left[2\pi i \frac{(\vec{S} - \vec{S}_o)}{\lambda} \cdot (\Delta\vec{m} - \Delta\vec{n}) \right] \quad (11.21)$$

Notemos que nenhuma suposição tem sido feito até então com relação a natureza ou causa do deslocamento atômico. É conveniente relacionar o deslocamento instantâneo das vibrações atômicas com o vetor difração $(\vec{S} - \vec{S}_o)$, notando que o ângulo φ é formado com o vetor deslocamento Δm . De acordo com o produto escalar da equação acima:

$$(\vec{S} - \vec{S}_o) \cdot \Delta\vec{m} = |\vec{S} - \vec{S}_o| |\Delta\vec{m}| \cos\varphi = 2 \sin\theta u_m, \quad (11.22)$$

onde $u_m = |\Delta\vec{m}| \cos\varphi$ é a projeção do deslocamento do m -ésimo átomo na direção do vetor difração (Fig. 18). Usando a seguinte expressão

Figura 18 – Projeção do vetor deslocamento ao longo do vetor da rede recíproca.



Fonte: Modificada pelo autor [1].

$$k = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}, \quad (11.23)$$

a intensidade pode ser escrita como:

$$I = \sum_m \sum_n f^2 \exp \left[2\pi i \frac{(\vec{S} - \vec{S}_0)}{\lambda} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n) \right] e^{ik(u_m - u_n)}, \quad (11.24)$$

onde u_m e u_n são os deslocamentos instantâneos projetados dos átomos m e n respectivamente. Note que estes deslocamentos são medidos ao longo da direção normal aos planos refletoraes, porque os deslocamentos paralelos não afetam a coerência da fase para o espalhamento de raios-X por sucessivos planos paralelos.

A primeira parte da equação independe do tempo, enquanto o último termo muda porque o deslocamento individual muda com o tempo. As intensidades medidas são feitas sobre um longo intervalo de tempo comparado com as oscilações induzidas pela temperatura, tal que isto somente tem significado se falarmos do tempo médio destes termos.

Tomando $\eta = k(u_m - u_n)$, poderemos escrever o último termo da equação acima como:

$$e^{ik(\overline{u_m - u_n})} = e^{i\bar{\eta}} = 1 + i\bar{\eta} - \frac{\bar{\eta}^2}{2} - i\frac{\bar{\eta}^3}{6} + \dots = 1 - \frac{\bar{\eta}^2}{2} + \dots, \quad (11.25)$$

desde que a média sobre as potências ímpares tende a zero. Note que sobrarão somente termos de potências pares na equação, que constitui a expansão de $e^{-\frac{1}{2}\bar{\eta}^2}$. Logo,

$$\begin{aligned} e^{-ik(\overline{u_m - u_n})} &= \exp \left[-\frac{1}{2}k^2(\overline{u_m - u_n})^2 \right] = \exp \left[-\frac{1}{2}k^2(\overline{u_m^2 + u_n^2 - 2u_m u_n}) \right] \\ &= \exp \left[-k^2 \left(\overline{u^2} - \overline{u_m u_n} \right) \right], \end{aligned} \quad (11.26)$$

desde que os átomos nos pontos da rede denotados por m e n são equivalentes, e tem o mesmo deslocamento quadrado médio $\overline{u^2} (\overline{u_m^2} = \overline{u_n^2})$. Logo, a expressão geral para a intensidade difratada torna-se

$$\bar{I} = \sum_m \sum_n f^2 \exp \left[2\pi i \frac{(\vec{S} - \vec{S}_o)}{\lambda} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n) \right] e^{-k^2(\overline{u^2} - \overline{u_m u_n})}, \quad (11.27)$$

Introduzindo a seguinte notação

$$\begin{aligned} e^{-k^2 \overline{u^2}} &= e^{-2M} \\ e^{k^2 \overline{u_m u_n}} &= 1 + (e^{k^2 \overline{u_m u_n}} - 1), \end{aligned} \quad (11.28)$$

a expressão da intensidade é dada por

$$\begin{aligned} I &= \sum_m \sum_n f^2 \exp \left[2\pi i \frac{(\vec{S} - \vec{S}_o)}{\lambda} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n) \right] e^{-2M} \\ &+ \sum_m \sum_n f^2 \exp \left[2\pi i \frac{(\vec{S} - \vec{S}_o)}{\lambda} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n) \right] (e^{k^2 \overline{u_m u_n}} - 1), \end{aligned} \quad (11.29)$$

O primeiro termo dessa expressão representa a reflexão cristalina fixa, reduzindo a intensidade pelo fator e^{-2M} , conhecido como fator de Debye.

A partir da equação

$$2M = (16\pi^2 \overline{u^2}) \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} = B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}, \quad (11.30)$$

pode-se demonstrar que a queda da intensidade torna-se mais pronunciada para altas temperaturas, onde $\overline{u^2}$ é grande, e para reflexões a altos valores do $\frac{\sin \theta}{\lambda}$.

O segundo termo representa a contribuição difusa, e é chamado de espalhamento difuso térmico (TDS).

O efeito do aumento de B sobre f é descrito, então, por

$$f = f_o \exp \left[-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right]. \quad (11.31)$$

A figura mostra o efeito do movimento térmico sobre o fator de espalhamento para vários valores de B . Se ao redor do átomo encontrarmos uma simetria cúbica, o fator de temperatura B é o mesmo para todas direções de vibração de um átomo, e, por-

tanto, é chamado de fator de temperatura isotrópica. Para um movimento propriamente anisotrópico de um átomo, seis termos do tensor de segundo-rank são necessários para transformar o movimento dentro do sistema de coordenadas cristalográficas.

Note que o termo $\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}$ pode ser escrito simplesmente como

$$\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{H^2}{4}, \quad (11.32)$$

onde H^2 pode ser escrito em termos de seus componentes vetoriais. B pode ser escrito por seis termos anisotrópicos B_{ij} .

$$f = f_o \exp \left[-B \frac{H^2}{4} \right] \\ = f_o \exp \left[-\frac{1}{4} \left(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B'_{12}hka^*b^* + 2B'_{13}hla^*c^* + 2B'_{23}klb^*c^* \right) \right]$$

$$B'_{12} = B_{12} \cos \gamma^* \\ B'_{13} = B_{13} \cos \beta^* \\ B'_{23} = B_{23} \cos \alpha^* \quad (11.33)$$

A outra forma de expressar a equação acima é pela troca dos B'_{ij} s pelas componentes da amplitude média quadrada da vibração:

$$f = f_o \exp \left[-2\pi^2 \left(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^* \right) \right] \quad (11.34)$$

11.2 Potência Refletida Integrada

A largura finita do feixe difratado é tratada como um sério problema na tentativa de medir a magnitude do fator de estrutura diretamente da intensidade máxima. A largura do pico de difração é da ordem de segundos de arco em cristais ideais; uma fenda bem estreita seria necessária para transmitir somente a intensidade $(I_P)_{max}$, que é dada na equação (75), desde que as três equações de Laue sejam satisfeitas. O problema experimental é demais complicado na prática, visto que o feixe incidente está desviado de \vec{S}_o . Além disso, o cristal real normalmente contém imperfeições e, conseqüentemente, átomos em diferentes partes do cristal tornam-se ligeiramente deslocados da rede idealmente perfeita. Estas imperfeições podem ocasionar efeitos de envergamento, desvio angular nos planos refletos, tal que os planos individuais não se encontrem perfeitamente paralelos em todo o cristal. Para desviar destas dificuldades, mede-se a energia total difratada pelo

crystal durante algum intervalo de tempo. Será mostrado mais adiante que esta quantidade pode ser teoricamente obtida a partir da integração da intensidade difratada em um intervalo do desvio angular, em torno do ângulo de Bragg, incluindo toda a região próxima da rede recíproca, onde a intensidade tem valores diferentes de zero. Por esta razão, esta é chamada de intensidade integrada.

Um simples arranjo experimental consiste em medir a intensidade integrada utilizando um feixe paralelo monocromático. O cristal é ligeiramente girado, com uma velocidade angular ω , como mostrado na Fig. 15, sobre uma linha que é paralela aos planos refletoras e perpendiculares aos planos contendo os feixes incidente e difratado. Durante esta rotação, a intensidade do feixe difratado atinge continuamente o detector, que se encontra aberto o suficiente para interceptar todo o feixe difratado.

Os planos refletoras do cristal são conjuntos paralelos de eixos em coordenadas cartesianas X e Y. O vetor \vec{S} representa a direção do feixe difratado. Ambos, \vec{S} e \vec{S}_o , tocam o plano XZ. A superfície do detector é normal ao vetor \vec{S} , e distante R da origem do cristal O. A direção paralela a Y sobre a superfície do detector é Y', enquanto a terceira direção de coordenada, perpendicular a \vec{S} e Y', é Z'. Ao invés de girar o cristal com uma velocidade angular em torno do eixo Y, fazemos com que a direção do feixe incidente \vec{S}_o se mova no plano XZ por um ângulo α para uma nova direção do vetor \vec{S}'_o .

Finalmente, levamos em conta o não paralelismo do feixe incidente (\vec{S}'_o não tocando no plano XZ) e o possível não paralelismo nos planos refletoras; o feixe difratado está deslocado do plano XZ para uma direção marcada pelo vetor unitário \vec{S}' . Este deslocamento pode ser traçado sobre o detector, em termos dos ângulos β e γ ao longo das direções mutuamente ortogonais indicadas à direita da Fig. 15.

Definindo que a intensidade é a medida da energia que atravessa uma área por unidade de tempo, é possível calcular a energia total que passa pelo detector em Y'Z', desde que seja integrada a intensidade na superfície, com o tempo e sobre toda a área da superfície do detector. A intensidade integrada de um conjunto de planos (hkl), é dada por

$$I_{hkl} = \int \int I_P dt dA. \quad (11.35)$$

O tempo é tomado pelo vetor incidente \vec{S}'_o , que se move de α até $\alpha + d\alpha$; ou seja,

$$dt = \frac{d\alpha}{\omega}, \quad (11.36)$$

Logo, a partir da expressão da intensidade, chegamos à seguinte expressão:

$$I_P = I_e F^2 \frac{\sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M_1 \vec{a} \right)}{\sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot \vec{a} \right)} \times \frac{\sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M_2 \vec{b} \right)}{\sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot \vec{b} \right)} \times \frac{\sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M_3 \vec{c} \right)}{\sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot \vec{c} \right)}.$$

O deslocamento $\Delta \vec{S}$ é um vetor no espaço recíproco, tal que podemos expressá-lo em termos dos três eixos da rede recíproca $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$:

$$\Delta \vec{S} = \lambda \left(p_1 \vec{b}_1 + p_2 \vec{b}_2 + p_3 \vec{b}_3 \right), \quad (11.40)$$

onde os três coeficientes p_1 , p_2 e p_3 são não especificados, exceto que eles são vetores pequenos, desde que os desvios dos vetores \vec{S} e \vec{S}_o sejam muitos pequenos. Substituindo $\Delta \vec{S}$ nas expressões que contém termos em seno, obtemos que

$$\sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M_1 \vec{a} \right) = \sin^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} \lambda \left(p_1 \vec{b}_1 + p_2 \vec{b}_2 + p_3 \vec{b}_3 \right) \cdot M_1 \vec{a} \right] = \sin^2 (\pi p_1 M_1) \quad (11.41)$$

devido a ortogonalidade entre os eixos cristalinos com os eixos da rede recíproca. Podemos notar que o deslocamento de \vec{S}_o durante o tempo dt é $\Delta \vec{S}_\alpha$, enquanto que o deslocamento de \vec{S} pode ser melhor descrito pelos pequenos vetores $\Delta \vec{S}_\beta$ e $\Delta \vec{S}_\gamma$, ao longo das duas direções mutuamente ortogonais, e tocando a superfície do detector tal que

$$\vec{S}' - \vec{S} = \Delta \vec{S}_\beta + \Delta \vec{S}_\gamma, \quad (11.42)$$

As magnitudes desses três vetores são claramente dados por:

$$\begin{aligned} |\Delta \vec{S}_\alpha| &= |\vec{S}_o| d\alpha = d\alpha \\ |\Delta \vec{S}_\beta| &= |\vec{S}| d\beta = d\beta \\ |\Delta \vec{S}_\gamma| &= |\vec{S}'| d\gamma = d\gamma, \end{aligned} \quad (11.43)$$

desde que $|\vec{S}| = 1$.

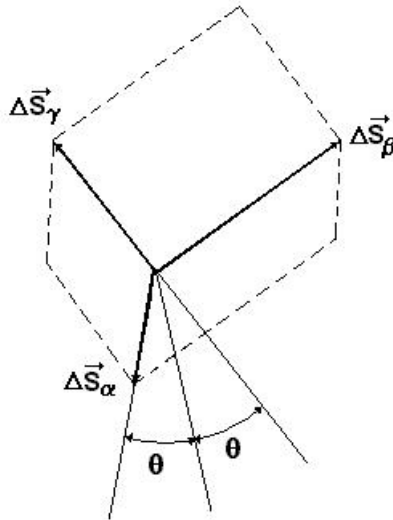
O vetor deslocamento é dado por:

$$\Delta \vec{S} = (\vec{S}' - \vec{S}_o) - (\vec{S} - \vec{S}_o) = (\vec{S}' - \vec{S}) - (\vec{S}_o - \vec{S}_o) = \Delta \vec{S}_\beta + \Delta \vec{S}_\gamma - \Delta \vec{S}_\alpha. \quad (11.44)$$

$$\Delta V = \Delta \vec{S}_\alpha \times \Delta \vec{S}_\gamma \cdot \Delta \vec{S}_\beta = |\Delta \vec{S}_\alpha| |\Delta \vec{S}_\beta| |\Delta \vec{S}_\gamma| \sin(\pi - 2\theta) = |\Delta \vec{S}_\alpha| |\Delta \vec{S}_\beta| |\Delta \vec{S}_\gamma| \sin 2\theta \quad (11.45)$$

conforme pode ser visto transportando o eixo X e Y num eixo comum no centro de coordenada X' e Y', conforme é mostrado na Fig. 21. Pela substituição dessas três

Figura 21 – Relação angular entre os três vetores: $\Delta\vec{S}_\beta$, $\Delta\vec{S}_\gamma$ e $\Delta\vec{S}_\alpha$.



Fonte: Modificada pelo autor [1].

magnitudes, o elemento de volume é dado por:

$$\Delta V = \sin(2\theta) d\alpha d\beta d\gamma. \quad (11.46)$$

Esta relação mostra que uma pequena mudança angular, $d\alpha$, $d\beta$ e $d\gamma$, tem o efeito de causar uma reversão do ponto terminal do vetor deslocamento para o elemento de volume ΔV no espaço recíproco. Fazendo uso do vetor deslocamento representado no espaço recíproco, é possível expressar o movimento $\Delta\vec{S}$ em termos das pequenas mudanças nos três coeficientes dp_1 , dp_2 e dp_3 :

$$\Delta V = \left(\lambda dp_1 \vec{b}_1 \times \lambda dp_2 \vec{b}_2 \right) \cdot \lambda dp_3 \vec{b}_3 = \lambda^3 dp_1 dp_2 dp_3 \left(\vec{b}_1 \times \vec{b}_2 \right) \cdot \vec{b}_3 = \lambda^3 V^* dp_1 dp_2 dp_3, \quad (11.47)$$

igualando o elemento de volume na cela unitária,

$$\sin(2\theta) d\alpha d\beta d\gamma = \frac{\lambda^3}{V} dp_1 dp_2 dp_3, \quad (11.48)$$

chegamos a

$$d\alpha d\beta d\gamma = \frac{\lambda^3}{V \sin(2\theta)} dp_1 dp_2 dp_3. \quad (11.49)$$

Por substituição desta na expressão da intensidade integrada, obtemos que

$$I_{hkl} = \int \int \int I_P \frac{R^2}{\omega} d\alpha d\beta d\gamma = \frac{I_e R^2 \lambda^3}{\omega V \sin(2\theta)} F^2 \int \int \int \frac{\sin^2(\pi p_1 M_1)}{\sin^2(\pi p_1)} \frac{\sin^2(\pi p_2 M_2)}{\sin^2(\pi p_2)} \frac{\sin^2(\pi p_3 M_3)}{\sin^2(\pi p_3)} dp_1 dp_2 dp_3 \quad (11.50)$$

Como o valor máximo ocorre para $p=0$, ou então $\sin(\pi p) \cong \pi p$.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2(\pi p_1 M_1)}{(\pi p_1)^2} dp_1 = M_1 \quad (11.51)$$

logo,

$$I_{hkl} = \frac{I_e R^2 \lambda^3}{\omega V \sin(2\theta)} F^2 M_1 M_2 M_3, \quad (11.52)$$

multiplicando por V/V e tomando $MV = \delta V$, δV irá corresponder ao volume irradiado no cristal:

$$I_{hkl} = \frac{I_o}{\omega} \frac{e^4}{m^2 c^4} F^2 \frac{\lambda^3}{V^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin(2\theta)} \right) \delta V = \frac{I_o}{\omega} Q \delta V. \quad (11.53)$$

Definindo a potência refletida por elemento de volume irradiado como:

$$Q = \frac{e^4}{m^2 c^4} F^2 \frac{\lambda^3}{V^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin(2\theta)} \right). \quad (11.54)$$

A quantidade mais usada pode ser chamada de potência refletida integrada, que é dada por:

$$R_{hkl} = \frac{I_{hkl} \omega}{I_o} = Q \delta V. \quad (11.55)$$

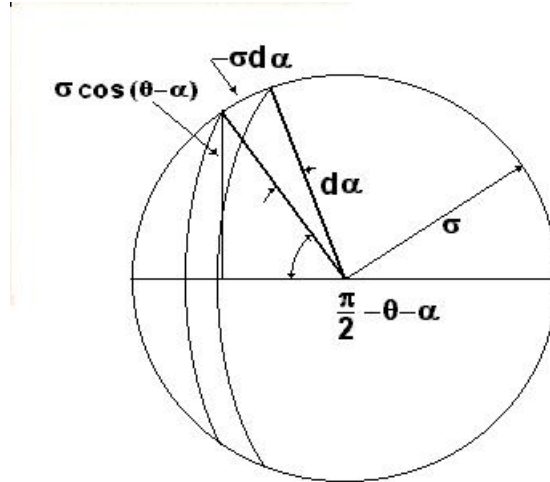
A potência refletida integrada só depende do volume do cristal irradiado e da sua potência refletida, assumindo que o cristal possua a forma de um paralelepípedo. Uma omissão verificada na expressão deduzida logo acima é a absorção sofrida pelo feixe de raios-X quando este atravessa o cristal. A absorção não é mencionada, ou seja, essa expressão é válida quando a absorção é desprezível, na prática uma condição que raramente é satisfeita em monocristais. Um modo de minimizar a absorção é diminuindo o tamanho do cristal.

11.3 Difração por um agregado policristalino

Suponha que temos um total de N cristalitos distribuídos aleatoriamente em um agregado, cada um com volume δV , e que a amostra é ainda suficientemente pequena tal que a absorção possa ser desprezada. Calculemos a potência refletida integrada para tal agregado policristalino. Vamos considerar um conjunto de planos (hkl) orientados aleatoriamente como mostrado na esfera da rede recíproca (Esfera de Ewald). Todos os planos, com vetor $\vec{\sigma}_{hkl}$ da rede recíproca, formam um ângulo de $\frac{\pi}{2} - \theta$ com a direção do feixe incidente, satisfazendo a condição de reflexão. Os pontos terminais deste vetor tocam ao longo de um círculo, formando uma interseção da esfera hkl com a esfera de reflexão, ao longo da curva pontilhada. Para uma pequena divergência do feixe, o vetor da rede recíproca pode satisfazer a condição de difração mesmo quando eles desviam de um pequeno ângulo α da orientação original. A fração de cristalitos orientados para refletir o

feixe monocromático incidente, $\frac{dN}{N}$, pode ser determinada considerando a fração do vetor recíproco entre $(\pi/2 - \theta - \alpha)$ e $(\pi/2 - \theta + d\alpha)$. Isto corresponde à razão da área do anel anular pela área total da superfície da esfera da rede recíproca hkl:

Figura 22 – Área superficial do anel contido na área total da superfície da esfera de reflexão hkl (esfera de Ewald) de raio σ .

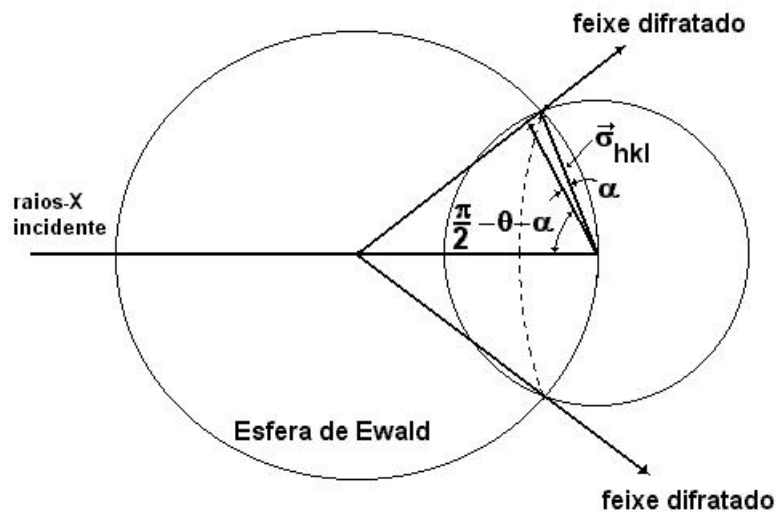


Fonte: Modificada pelo autor [1].

$$\frac{dN}{N} = \frac{2\pi\sigma\cos(\theta - \alpha)\sigma d\alpha}{4\pi\sigma^2} = \frac{1}{2}\cos\theta d\alpha, \quad (11.56)$$

onde $\sin(\pi/2 - \theta - \alpha) = \cos(\theta - \alpha)$, considerando o ângulo α muito pequeno.

Figura 23 – Interseção da esfera hkl com a esfera de reflexão (Esfera de Ewald).



Fonte: Modificada pelo autor [1].

Geralmente, cada cristalito pode ter mais que um plano sobre essa esfera, o que é sempre verdade para planos (hkl) e $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$. Devemos, portanto, multiplicar pelo número

de tais planos equivalentes, j , chamado de multiplicidade. Então, o número correto de planos, a partir do que o vetor da rede recíproca toca a região $(\frac{\pi}{2} - \theta)$ $d\alpha$, é

$$dN = \frac{jN}{2} \cos\theta d\alpha. \quad (11.57)$$

Para obter a potência total do feixe difratado em todo o cristal, é necessário calcular a integral tripla

$$\int \int \int I_P d\alpha d\beta d\gamma, \quad (11.58)$$

sobre todas as possíveis orientações, após multiplicar isto pelo número (N) de cristais na posição para difratar o feixe incidente:

$$P = \frac{1}{2} j N \cos\theta \int \int \int I_P d\alpha d\beta d\gamma = \frac{1}{2} j N \cos\theta (I_o Q \delta V) \quad (11.59)$$

fazendo $N\delta V = V_s$, volume total da amostra, temos que:

$$\frac{P}{I_o} = \frac{1}{2} j Q \cos\theta V_s. \quad (11.60)$$

A potência P é a energia difratada, por segundo, pelo agregado policristalino dentro do cone de difração. Normalmente, medimos somente uma porção P' da potência total. Suponhamos que a superfície do detetor tenha uma fenda de comprimento l paralela à circunferência do cone, e usada para medir a energia difratada por segundo ao longo do cone. Se a distância da amostra até o detetor é R , então, a energia detectada por segundo é dada por

$$\frac{P'}{I_o} = \frac{1}{2} \frac{j Q \cos\theta V_s}{\frac{2\pi R}{l} \sin 2\theta} = \frac{1}{2} \frac{j Q \cos\theta V_s}{\frac{2\pi R}{l} 2 \sin\theta \cos\theta} = \frac{j l Q V_s}{8\pi R \sin\theta}. \quad (11.61)$$

O significado completo desta expressão pode ser entendido melhor substituindo Q , e combinando em termos:

$$\frac{P'}{I_o} = \frac{e^4 \lambda^3 l}{16\pi R m^2 c^4} \times \frac{V_s j F^2}{V^2} \times \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin(2\theta) \sin\theta} \right) \quad (11.62)$$

O primeiro termo é constante para um experimento particular, o segundo é característico da amostra, e o terceiro é função somente do ângulo de reflexão. O numerador do último termo expressa o fator de polarização de Thomson, enquanto que o denominador $\frac{1}{\sin(2\theta) \sin\theta}$ é chamado de fator de Lorentz para o método de pó. Desde que os fatores de polarização e Lorentz dependem de θ , podemos combiná-los e escrevê-los em função de somente um fator L_P , chamado de fator de Lorentz-polarização.

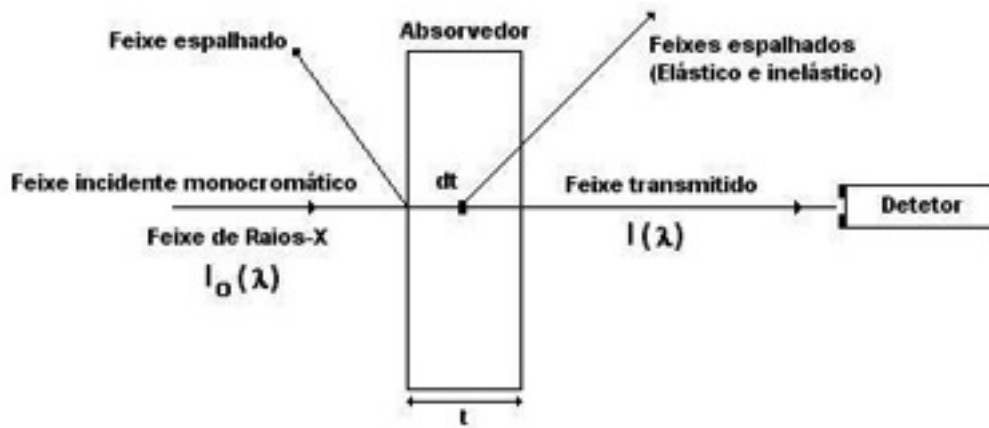
11.4 Absorção de raios-X

Quando um feixe de raios-X atinge um absorvedor, alguns processos podem ocorrer. Por exemplo, consideremos que um feixe monocromático de radiação de comprimento de onda λ , e intensidade I_o , seja incidido sobre um absorvedor de espessura t e densidade ρ . Uma certa parcela da intensidade da radiação pode passar pelo absorvedor. A Intensidade transmitida $I(\lambda)$ é dada por:

$$I(\lambda) = I_o(\lambda) \exp \left[-\frac{\mu}{\rho} \rho t \right], \quad (11.63)$$

onde $\frac{\mu}{\rho}$ é o coeficiente de atenuação mássica do absorvedor para o comprimento de onda

Figura 24 – Processos de absorção para Raios-X.



Fonte: Modificada pelo autor [5].

λ e densidade ρ . O valor do coeficiente de atenuação mássica é uma função da absorção fotoelétrica τ e do espalhamento σ :

$$\frac{\mu}{\rho} = f(\tau) + f(\sigma), \quad (11.64)$$

$f(\sigma)$ contém contribuição do espalhamento coerente e incoerente.

Em geral, τ (absorção fotoelétrica) é maior que σ (espalhamento) de tal forma que $\frac{\mu}{\rho} \approx f(\tau)$. Por esta razão, o coeficiente de atenuação é geralmente conhecido como coeficiente de absorção.

O coeficiente de atenuação mássica não depende do estado físico da matéria (i.e. sólido, líquido ou gás), depende somente do comprimento de onda da radiação incidente.

Tal dependência é aproximadamente proporcional ao cubo de λ . A relação empírica

$$\frac{\mu}{\rho} = kZ^4\lambda^3, \quad (11.65)$$

é conhecida como lei de Bragg-Pierce, sendo Z o número atômico e k uma constante empírica que é diferente para cada borda de absorção.

A diferença entre I e I_o , para um comprimento de onda fixo, é dependente da espessura e do coeficiente de absorção linear μ , na qual é uma constante relacionada com o material absorvedor.

O coeficiente de absorção de um determinado material depende dos tipos dos átomos presentes, da densidade do material, e como o efeito ocorre em cada nível de energia atômica, o coeficiente de absorção total fotoelétrica $\tau(\text{total})$ é determinado pela soma de cada absorção individual:

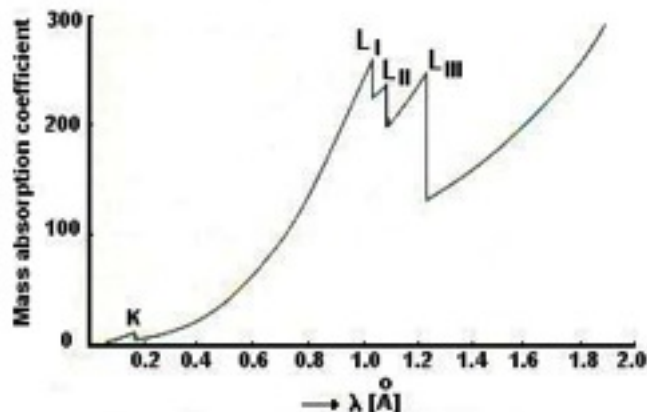
$$\tau(\text{total}) = \tau(K) + \tau(L) + \tau(M) + \dots + \tau(n). \quad (11.66)$$

Quando a amostra é composta por n elementos, o coeficiente de atenuação mássica da amostra μ_s é dado por:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\mu}{\rho}\omega_i\right), \quad (11.67)$$

onde ω_i é o peso da fração do elemento i .

Figura 25 – Curva de Absorção para o Bário



Fonte: Modificada pelo autor [5].

APÊNDICE A – TABELA DOS FATORES DE MULTIPLICIDADE DE PLANOS PARA O MÉTODO DE PÓ

Tabela 3 – Fator de multiplicidade j para o método de pó.

hkl	Cúbico	Tetragonal	Hexagonal	Ortorrômico	Monoclínico	Triclínico
h00	6	4	6	2	2	2
0k0				2	2	2
00l		2	2	2	2	2
hh0	12	4	6	4	2	2
h0h		8	12	4	4	2
0hh				4	4	2
hhh	8	8	12	8	4	2
hk0	24	8	12	4	2	2
h0l		16	12	4	4	2
0kl			12	4	4	2
hhl	24	8	12	8	4	2
hlh		16	24	8	4	2
lhh				8	4	2
hkl	48	16	24	8	4	2

Fonte: Elaborada pelo autor.

REFERÊNCIAS

- [1] Leonid V. Azároff, *Elements of X-ray crystallography*, McGraw-Hill Book Company (1968)
- [2] William H. Zachariasen, *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*, Dover Publications, Inc., New York (1994)
- [3] John D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc. (1998)
- [4] Bertram E. Warren, *X-ray Diffraction*, Dover Publications, Inc., New York (1990)
- [5] Ron Jenkins and Robert L. Snyder, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, Volume 138 in Chemical Analysis, John Wiley & Sons, Inc., New York (1996)