

3 Determinação experimental das estruturas cristalinas e espaço recíproco

Quando começamos a discutir esse curso, olhamos um pouco historicamente como o domínio de “novos” materiais influenciou e, muitas vezes, dominou a tecnologia e a própria cultura dos povos. Na época pré-histórica e na antiguidade, as técnicas disponíveis para esse trabalho eram muito rudimentares. Em particular, a caracterização dos materiais era feita pela sua dureza, aparência, e outras características que podiam ser testadas diretamente com os sentidos humanos ou com o auxílio de ferramentas rudimentares. Pulando vários milênios de história, e já olhando diretamente para o século XX e o século XXI, sabemos - e discutimos isso na aula anterior - que os materiais têm uma composição atômica e, portanto, para conhecer sua estrutura, entender suas propriedades a partir dessas estruturas, é necessário dispor de ferramentas mais sofisticadas que nossa visão direta e o tato. A questão que temos que responder é como podemos acessar o conhecimento sobre a composição atômica/molecular, a disposição espacial dos átomos/moléculas, determinar se possui um ordenamento cristalino e, nesse caso, qual o seu estado e simetria cristalina, e assim por diante.

3.1 Determinação experimental da estrutura dos materiais

Para respondermos a essa pergunta, vamos fazer um exercício simples, que nos remete, na prática, aos nossos primórdios tecnológicos. Imaginemos estar numa sala escura, olhando um livro, como na fig. 1. Nossos olhos evoluíram sendo sensíveis à luz visível. No escuro, somos incapazes de ler qualquer informação disponível no livro. Se acendemos a luz, imediatamente o livro fica visível e temos acesso a informação contida nele. O que queremos extrair desse exemplo trivial mas fundamental é que **só foi possível observarmos as informações após a luz - visível - ser espalhada no objeto e detectada pelos nossos olhos**. Esse foi o método que utilizamos para observar a natureza desde os primórdios da civilização até o início do século XX (ressaltando que aprendemos no século XVI a utilizarmos de lentes ópticas para ampliarmos a capacidade de resolução de nossos detectores, isto é, dos olhos; o que nos permitiu distinguir objetos com dimensões da ordem de meio micron enquanto que sem a ajuda das lentes nossa melhor resolução é sub-milimétrica). Para enxergarmos a estrutura atômica dos materiais precisamos de uma luz apropriada, uma fonte de luz e os detectores adequados. A luz visível só permite enxergar objetos que vão de $\sim 4000\text{\AA}$ até $\sim 7000\text{\AA}$. A fig. 2 ilustra o comprimento de onda, energia das diferentes ondas eletromagnéticas e objetos típicos que podem ser visualizados por essas ondas bem como algumas fontes das respectivas “luzes”. A região que nos interessa, para podermos distinguir a estrutura atômica, é a dos raios X. No entanto, raio X possui índice de refração $n \sim 1$, sendo levemente inferior a 1. Como consequência, não possuímos espelhos adequados que permitam focalizar a luz em pequenas dimensões permitindo a visualização direta dos átomos¹. É apenas por meios indiretos que podemos utilizar os raios X para enxergarmos a

¹Na verdade, existem espelhos que permitem focalizar os raios X. No entanto, essa focalização é muito pequena. É possível visualizar os objetos diretamente com os raios X por meio de experimentos de holografia. Para isso, é

estrutura dos materiais. Isso é realizado por meio de experimentos de espalhamento e, em particular, difração, quando há estrutura cristalina. Para isso, no entanto, é necessário transformar os resultados experimentais de volta para o espaço direto o que, como discutiremos, pode ter suas dificuldades.

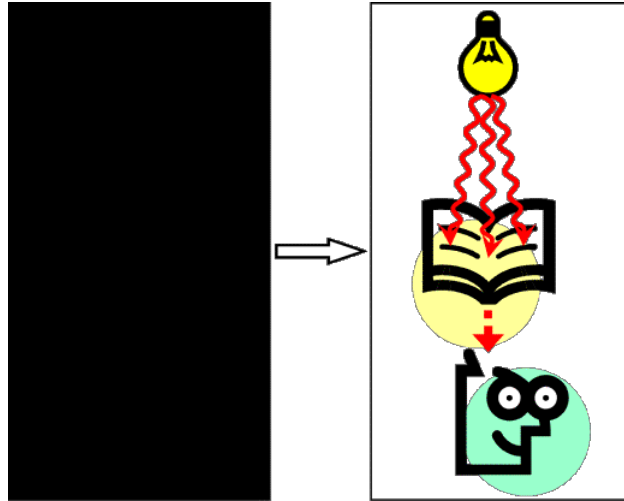


Figure 1: Ilustração da visualização de objetos. Observador colocado em uma sala escura (esquerda) e quando iluminado por uma lâmpada de luz visível (direita). (extraído da ref. 9)

Da mecânica quântica sabemos que as partículas comportam-se como ondas. Podemos imaginar que elas possam ser uma alternativa aos raios X. De fato, isso acontece. Átomos, neutrons e elétrons são regularmente utilizados para obtermos informações sobre os materiais. No entanto, algumas dificuldades são encontradas. Os átomos com energia suficiente para permitir enxergar na escala atômica não conseguem penetrar no material e aplicam-se mais para estudos de superfície. Podemos olhar com mais detalhe analisando a Tabela 1 que resume algumas das principais características dessas ondas. Vemos que os elétrons possuem uma grande seção de choque (fator de forma f) o que dificulta enxergar dentro do sólido, e, como os átomos, são mais adequados para estudos de superfície. Isso era de se esperar uma vez que eles vão interagir com a nuvem eletrônica dos átomos por meio da interação eletrostática, que é muito forte. Os elétrons têm a vantagem de poderem ser focalizados por meio de lentes magnéticas e, com isso, ser possível observar a imagem direta, com resolução suficiente para distinguirmos átomos individuais. Neutrons também são amplamente utilizados. Por não possuírem carga, eles vão espalhar com os núcleos por meio da interação forte. Isso faz com que eles adaptem-se bem para o estudo de átomos leves, quando os raios X têm maior dificuldade. Eles são particularmente sensíveis para o estudo de ordenamento magnético uma vez que o seu espalhamento depende do spin. Neutrons, portanto, tendem a ser mais complementares dos raios X que substitutos.

Outras técnicas foram desenvolvidas nas últimas décadas e possuímos hoje em dia algumas

necessário recuperar a informação sobre a fase, que é perdida nos experimentos de espalhamento - discutiremos isso mais adiante.

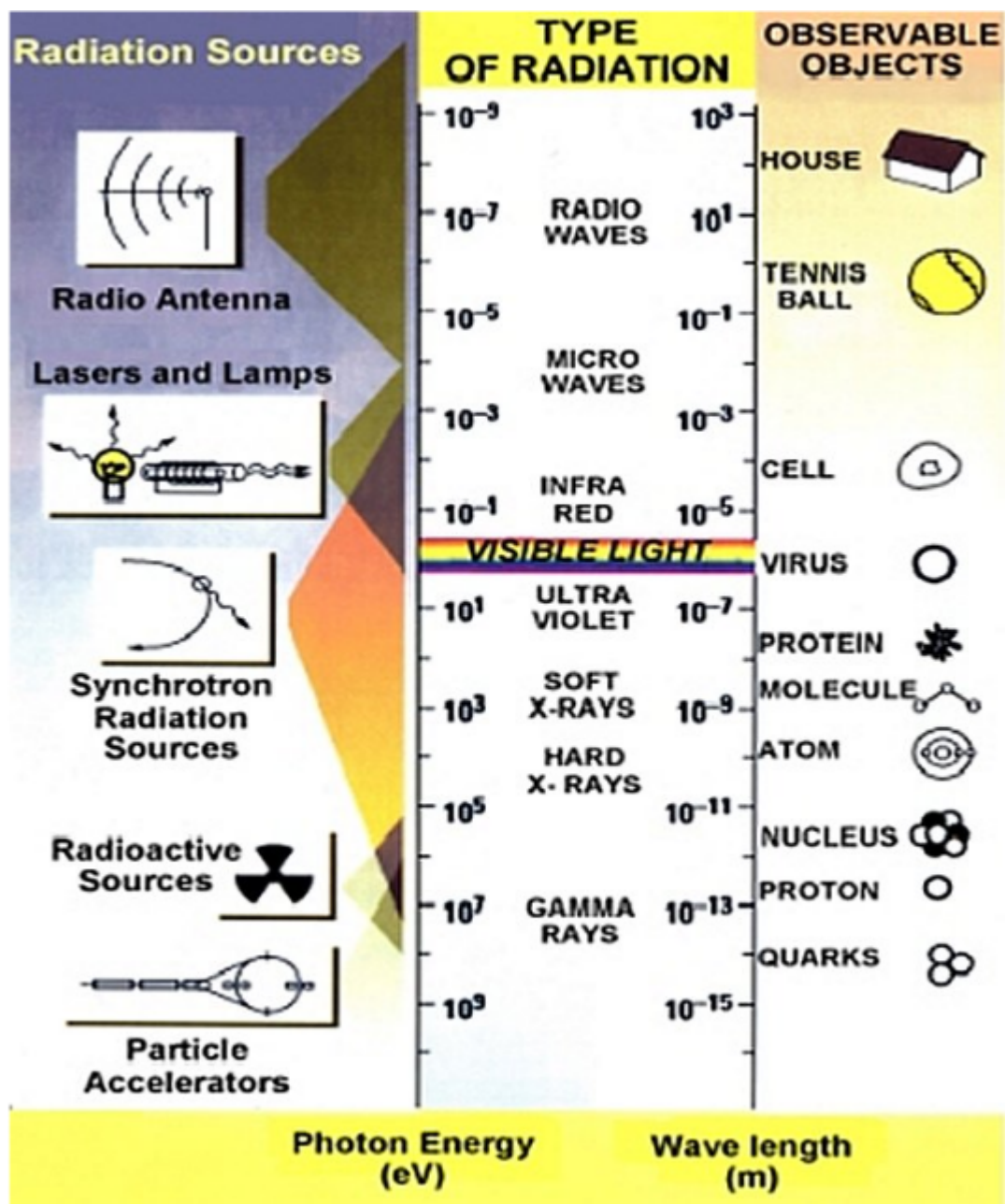


Figure 2: Espectro eletromagnético mostrando o comprimento de onda, energia e os objetos que são possíveis serem visualizados. A relação entre o comprimento de onda e a energia dos raios X é dada por $\lambda(\text{\AA}) = 12,398/E_{ph}(keV)$.

	X-rays	Neutrons	Electrons
Charge	0	0	$-e$
Mass	0	$1.67 \cdot 10^{-27}$ kg	$9.11 \cdot 10^{-31}$ kg
Typical energy	10 keV	0.03 eV	100 keV
Typical wavelength	1 Å	1 Å	0.05 Å
Typical attenuation length	100 μ m	5 cm	1 μ m
Typical atomic form factor, f	10^{-3} Å	10^{-4} Å	10 Å

Table 1: Valores característicos para vários tipos de radiação.

ferramentas bastante sofisticadas, como a microscopia por transmissão de elétrons (TEM), a microscopia por varredura de elétrons (SEM), a microscopia de varredura por tunelamento (STM), a microscopia por força atômica (AFM), que permitem a visualização direta da estrutura cristalina. Algumas dessas técnicas limitam-se a estudos da superfície (AFM, STM, SEM) e, portanto, não são adequadas para obter informações sobre a estrutura do sólido (a superfície, como discutiremos mais tarde, não apresenta, em geral, o mesmo ordenamento do cristal). Técnicas como TEM permitem a visualização direta do material, no entanto a amostra não pode ter mais do que algumas camadas atômicas. Em geral, podemos dizer que essas técnicas são mais adequadas para estudos de propriedades locais, como defeitos, deslocamentos de planos, além da superfície e interfaces.

3.1.1 Raios X

Raios X são, de longe, a “fonte de luz” mais amplamente utilizada para investigarmos a estrutura dos materiais. Vamos analisar em maior detalhe esse caso. A primeira pergunta que temos que responder é como produzi-los. Como mencionamos na aula introdutória, os raios X foram descobertos por W.C. Roentgen em 1895, utilizando tubos de Crook. Em 1912 um grande progresso foi feito por W.D. Coolidge, desenvolvendo um sistema onde elétrons acelerados colidiam com um anodo metálico refrigerado por água. Com isso foi possível aumentar a intensidade, a qual ficou limitada ao processo de esfriamento. Esse método, de *tubo selado* (ver fig. 3), foi utilizado por várias décadas. Desde o início, observou-se que girando o anodo era possível melhorar significativamente o processo de resfriamento. Com isso, tornou-se possível aumentar significativamente a potência emitida. No entanto, sistemas baseados em *anodo rotatório* só foram disponibilizados comercialmente nos anos 60 (ver fig.4). A figura 5 mostra um esquema da radiação emitida pelas fontes convencionais mencionadas. A radiação é constituída por um fundo contínuo, criado pelo processo de desaceleração (*bremstrahlung*) dos elétrons no processo de colisão com o alvo. Essa radiação (*branca*) é independente do alvo e, normalmente, é um subproduto não desejável. A essa radiação de fundo soma-se

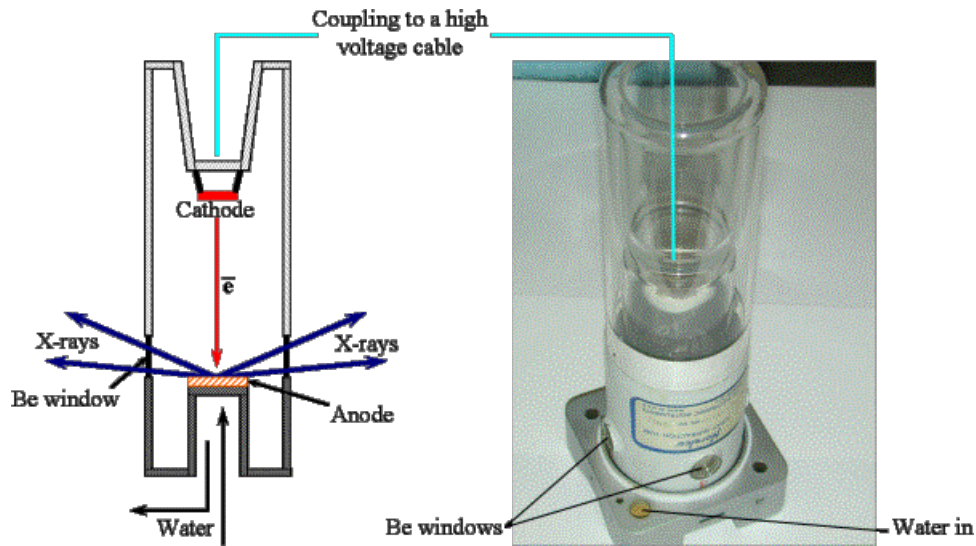


Figure 3: Esquema (esquerda) e fotografia (direita) de um tubo selado de raios X. O anodo é de cobre, podendo ser recoberto de um metal diferente, como Cr, Fe, Mo, etc, para produzir um alvo diferente do cobre. (extraído da ref. 9)

linhas estreitas de alta intensidade que são produzidas pela transição dos elétrons dos níveis mais altos do caroço para os níveis mais baixos (*fluorescência*), onde um elétron foi arrancado pelo processo de colisão. Os valores de energia dependem, portanto, do alvo, o que permite uma certa flexibilidade na escolha das radiações de raios X. Para experimentos que exigem um feixe monocromático, a linha $K\alpha$ é normalmente utilizada, sendo ordens de grandeza mais intensa que o fundo contínuo. No entanto, boa parte da radiação emitida em um ângulo sólido de 2π é aproveitada quando se necessita de uma divergência angular de poucos $mrad^2$. Além disso, não é possível realizar o experimento quando este exige uma variação contínua da energia dos raios X.

Nos anos 70 a radiação síncrotron começou a ser utilizada para estudar a estrutura dos materiais.

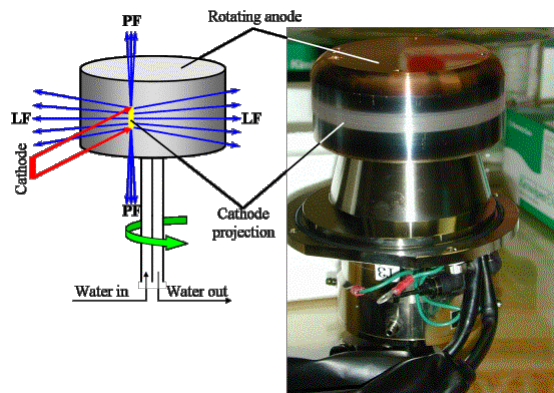


Figure 4: Esquema (esquerda) e foto (direita) de um anodo rotatório. (extraído da ref. 9)

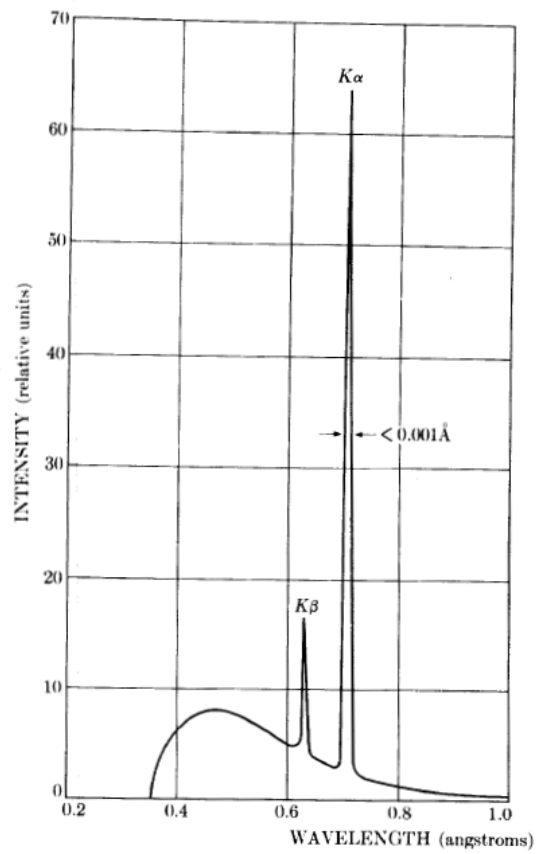


Figure 5: Esquema de uma emissão típica de raios X mostrando o fundo de radiação contínuo e três comprimentos de onda característicos: $K\alpha$, $K\beta$.

Inicialmente, a sua utilização era *parasitária*, isto é, empregava-se a radiação emitida por aceleradores de partículas construídos e utilizados para experimentos de colisão entre partículas com o objetivo de desvendar a estrutura sub-nuclear. Essa radiação era na verdade um subproduto indesejável, uma vez que era uma das razões do alto custo operacional desses aceleradores. No entanto, o sucesso da utilização da luz síncrotron como ferramenta de investigação da estrutura de materiais, orgânicos e inorgânicos, levou ao início da construção de síncrotrons dedicados exclusivamente para serem *fontes de luz* nos anos 80. Atualmente, síncrotrons são as fontes de luz por excelência para a produção de raios X. Entre as várias vantagens, estão o alto fluxo e brilho (brilho é a intensidade do fluxo por unidade de área, normalmente medida em unidades de ângulo sólido) e o espectro contínuo do mesmo, permitindo experimentos que exigem a varredura em energia. O Brasil iniciou a construção do seu síncrotron em 1987 e iniciou o seu funcionamento em 1997. O LNLS é um síncrotron híbrido, entre segunda e terceira geração, de energia média (1,37 GeV). Atualmente, um projeto para uma nova fonte de luz síncrotron começa a ser esboçado.

A figura 6 mostra uma comparação entre as diversas fontes de raios X (esquerda) e entre diversos síncrotrons incluindo o síncrotron brasileiro (LNLS). Observamos que o fluxo em um síncrotron é ordens de grandeza maior que nas fontes convencionais. A luz síncrotron (nos de primeira e segunda geração) é produzida pela aceleração dos elétrons quando estes são desviados por dipolos magnéticos o que permite que eles realizem uma trajetória aproximadamente circular (na verdade, poligonal). Nos síncrotrons de terceira geração a luz é produzida em uma sequência de dipolos introduzidos nas seções retas (seções entre dipolos), chamados de *dispositivos de inserção*, podendo ser *wiggler* (emissão superposta dos diversos dipolos não-coerentemente) ou *ondulador* (emissão dos diversos dipolos com interferência construtiva) (ver fig. 7). O LNLS possui um *wiggler* utilizado para estudos de cristalografia de proteínas, que apresenta um fluxo em torno de 20 vezes maior na região de 8 keV e um ondulador, que deverá apresentar um brilho de várias ordens de grandeza superior aos dipolos mas na região de 100-1000 eV. Um wiggler supercondutor adquirido externamente encontra-se em período de testes para ser instalado ainda este ano e que permitirá um fluxo na ordem de 100 vezes superior na região de 10 keV e que será utilizado para uma linha de luz dedicada a difração de cristais.

A figura 8 mostra um esquema de um síncrotron, com seus diversos aceleradores (LINAC, síncrotron injetor e anel de armazenamento) e suas linhas de luz. Estas são equipamentos que conduzem a luz emitida até a estação experimental. Um detalhamento de uma das linhas de luz de difração do LNLS (XRD2) encontra-se na fig. 9. A luz emitida, inicialmente, branca ou raios X policromático, é focalizada por um espelho antes de passar pelo monocromador onde uma banda de energia da luz é selecionada. Essa luz, raios X quase monocromático, vai incidir na amostra, a qual está em um difratômetro, que permite a varredura em ângulos, possibilitando a exploração do espaço recíproco do cristal (veremos isso a seguir).

Tendo a fonte de raios X, o próximo passo é compreendermos o que acontece quando a luz incide no material. A fig. 10 mostra esquematicamente as várias interações possíveis entre a onda

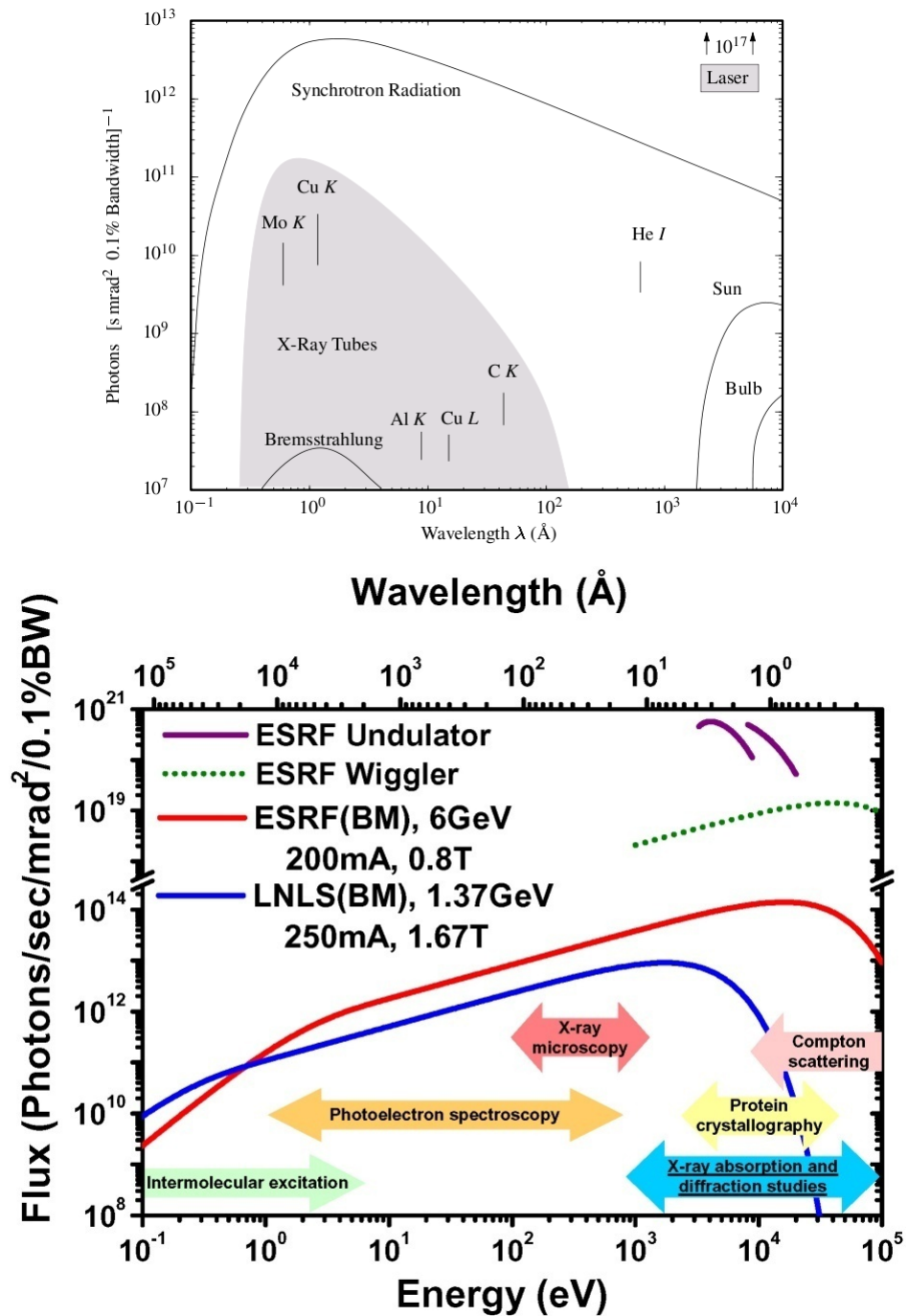
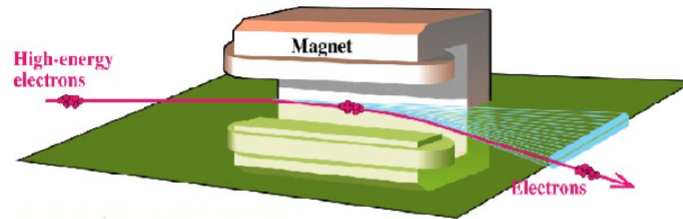
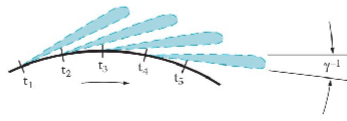


Figure 6: Comparação entre o fluxo de diversas fontes de raios X (acima; extraído de 4) e entre diversos síncrotrons (abaixo).

Bending magnet radiation

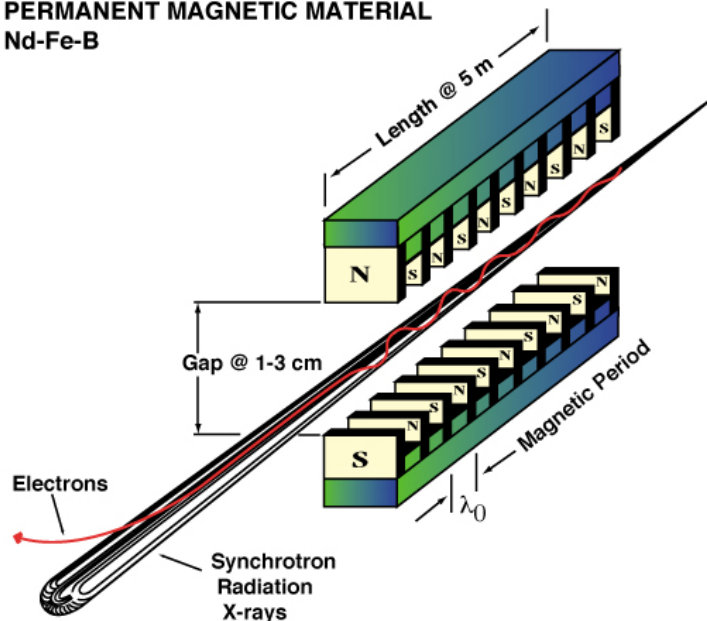


$$\gamma = \frac{E}{m_0 c^2}$$



bending magnet - a "sweeping searchlight"

INSERTION DEVICE (WIGGLER OR UNDULATOR)
PERMANENT MAGNETIC MATERIAL
Nd-Fe-B



nos permitem

Figure 7: Esquema da produção de luz síncrotron em um dipolo magnético e em um wiggler. Um ondulator é semelhante ao wiggler exceto que a superposição das emissões dos diversos dipolos ocorre coerentemente.

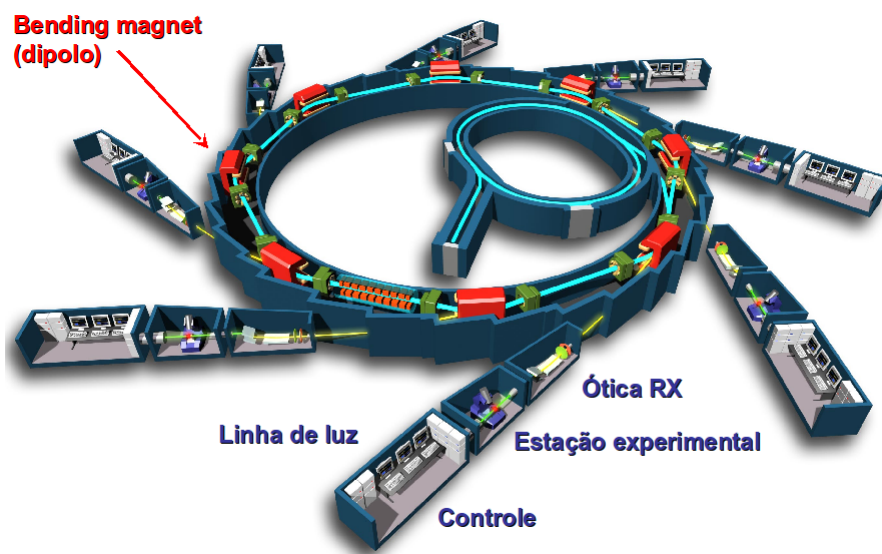


Figure 8: Esquema de uma fonte de luz síncrotron e suas linhas de luz.

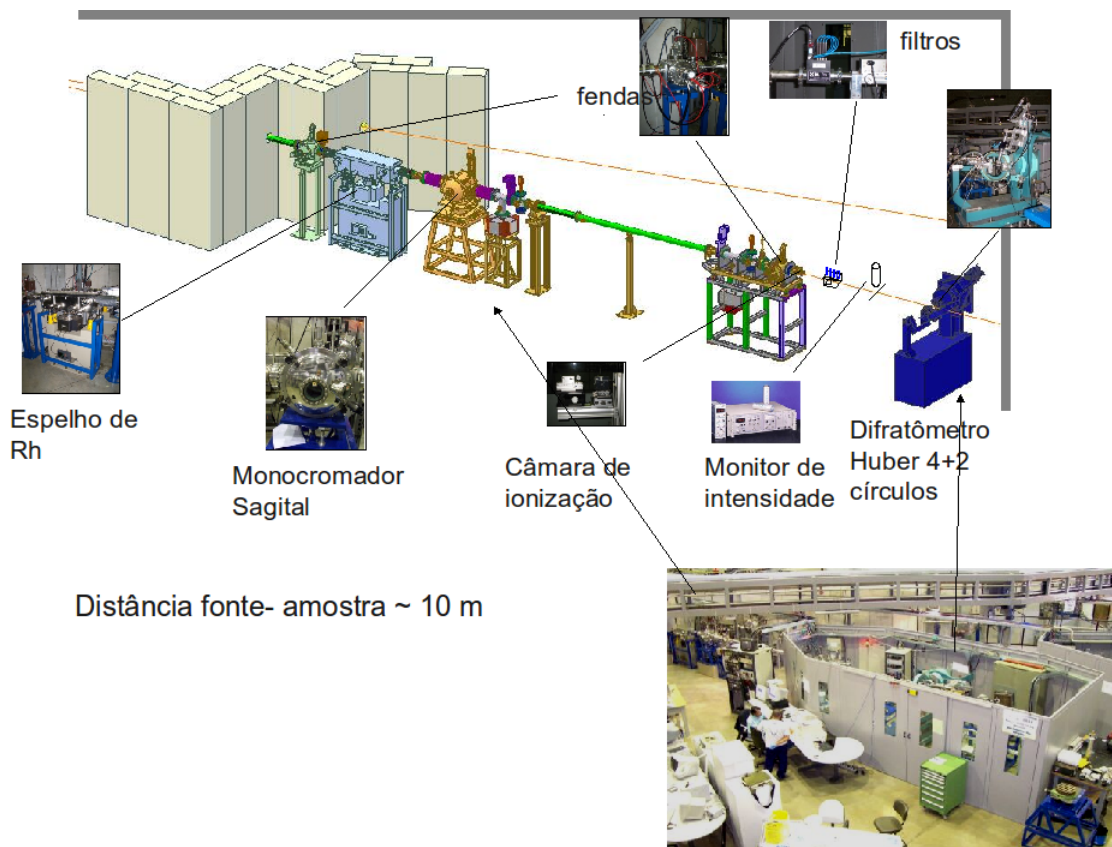


Figure 9: Esquema da linha de luz XRD2 do LNLS. Nos detalhes, fotos da linha de luz e de alguns dos seus componentes. (cortesia de Daniela Zanchet - LNLS)

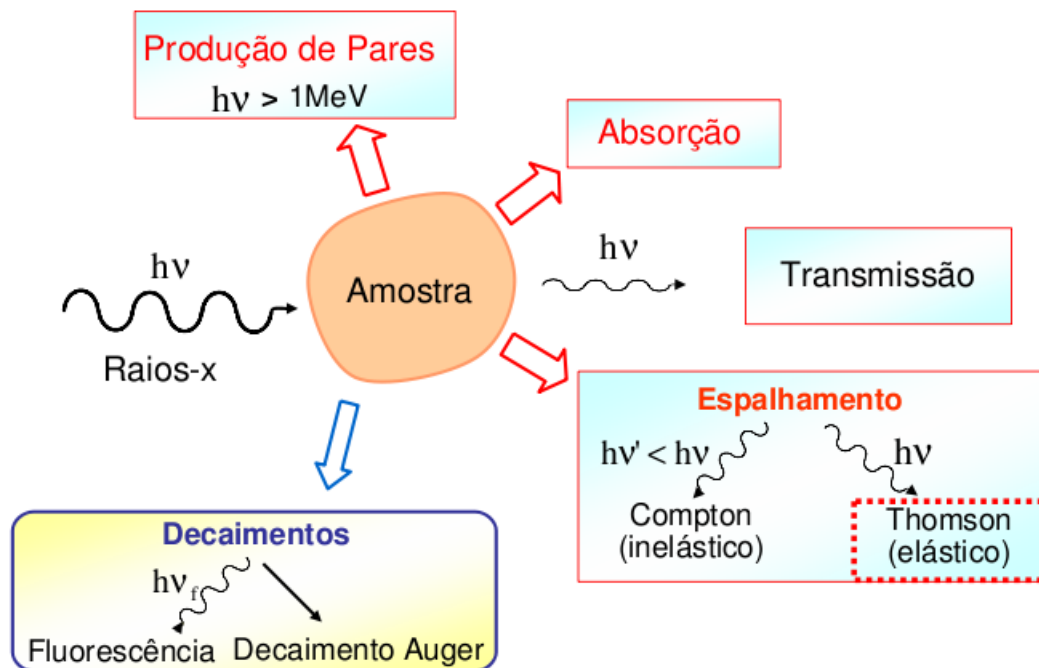


Figure 10: Esquema da interação radiação eletromagnética com a matéria.

eletromagnética e o material e a fig. 11 mostra a seção de choque para o Cu em função da energia incidente. O espalhamento Compton é inelástico e, embora possa trazer informações interessantes, ele exige raios X de alta intensidade e energias altas. Não vamos analisar esse caso. Para energias da ordem de 1-10 keV (comprimentos de onda entre 1-10 Å) o espalhamento Thomson e a absorção dominam a seção de choque. A absorção domina a seção de choque por várias ordens de grandeza. Ela fornece informações sobre o material e, em particular, se olharmos para a *estrutura fina* da absorção podemos obter informações sobre a distribuição atômica local inclusive com seletividade química (i.e., com resolução química). Essa técnica (XAFS - *X-Ray Absorption Fine Structure*) é muito útil para o estudo de defeitos e materiais não-cristalinos e discutiremos posteriormente. O espalhamento Thomson é o espalhamento elástico, resultante da interação entre a onda eletromagnética e os elétrons. Em materiais cristalinos o espalhamento nos diversos átomos se superporá coerentemente produzindo a difração. Essa é a técnica por excelência que nos permitirá estudar a estrutura cristalina dos materiais. Em materiais não-cristalinos, é possível, como já vimos no exemplo da água, utilizar o espalhamento para obtermos informações sobre sua estrutura. Um dos experimentos muito utilizados é o espalhamento a baixo ângulo (*SAXS - Small Angle X-Ray Scattering*).

Finalmente, o último ponto que precisamos discutir é o sistema de detecção. Várias técnicas são utilizadas, dependendo do tipo de espalhamento/amostra que é feito. Essa discussão será postergada para mais tarde. No entanto, enfatizamos aqui que, em paralelo ao grande esforço para o desen-

Atenuação de Raios-X

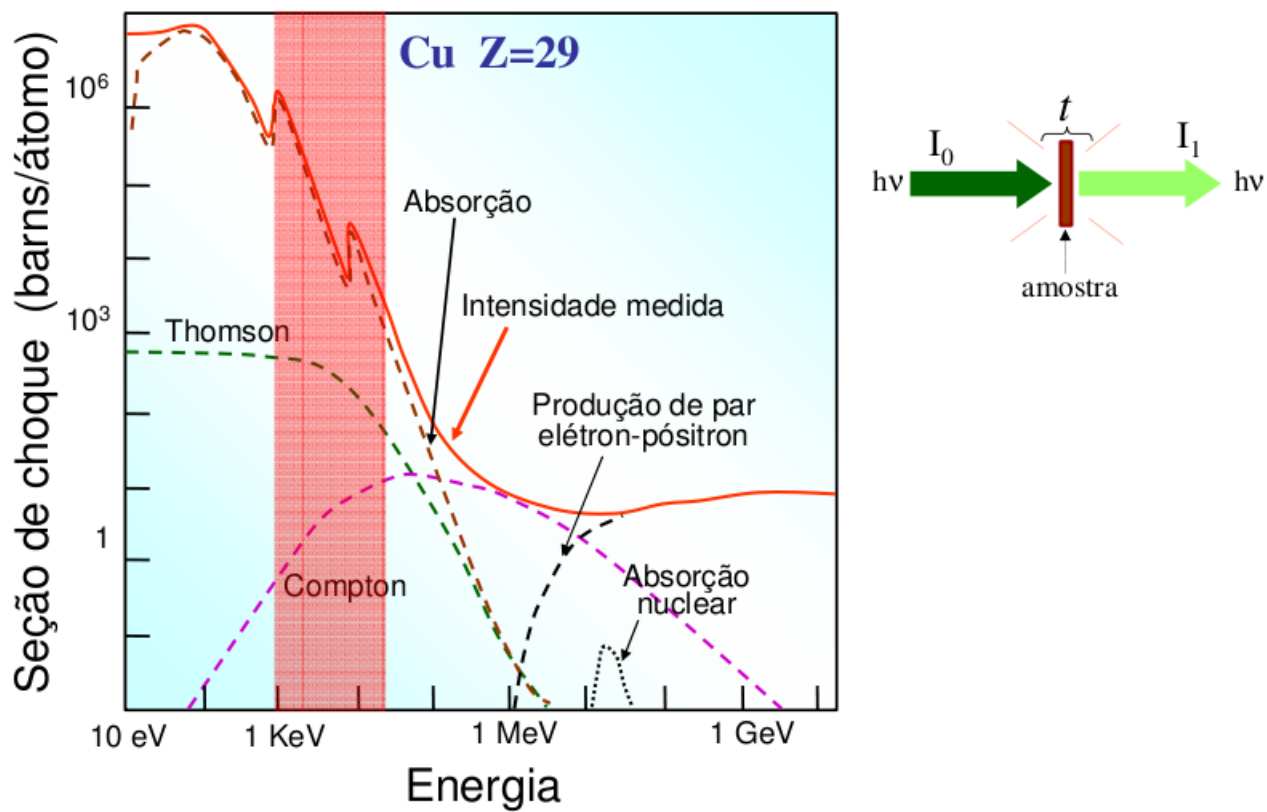


Figure 11: Seção de choque do Cu para ondas eletromagnéticas.

volvimento das fontes de raios X (síncrotrons) está o esforço de desenvolvimento de detetores de estado sólido, os quais atingiram performances impressionantes. Infelizmente não temos tempo para entrarmos em detalhe sobre esses detetores mas esse é um campo em constante desenvolvimento técnico e científico e também uma aplicação de ponta dos novos materiais.

3.1.2 Neutrons

Neutrons também são utilizados para desvendar a estrutura dos materiais, em particular em experimentos de difração. Os primeiros experimentos de difração de neutrons foram realizados nos anos 30. Somente em torno de 1945, com o desenvolvimento de reatores nucleares que proporcionaram fluxos de neutrons de alta intensidade, foi que feixes de neutrons começaram a ser utilizados rotineiramente na pesquisa estrutural. Os neutrons produzidos nos reatores possuem energia variável (espectro branco) e comprimentos de onda em torno do angstrom, sendo, portanto, adequados para os experimentos de difração. Apesar do avanço obtido com os reatores nucleares, ainda assim o fluxo de neutrons produzidos em energias de interesse para as aplicações em experimentos estruturais é baixa. Esse problema foi resolvido com o desenvolvimento de fontes de neutrons baseada em aceleradores (*spallation neutron sources*). A mais intensa dessas fontes entrou recentemente em funcionamento no Laboratório Nacional de Oak Ridge (ORNL - *Oak Ridge National Laboratory*, <http://www.sns.gov/>). Não entraremos muito em detalhes sobre o seu funcionamento, mas, essencialmente, nessas fontes de neutrons, prótons são acelerados a altas energias (~ 1 GeV) e colidem com um núcleo pesado (ver fig. 12). Para cada próton, de 20 a 30 neutrons são liberados e utilizados nos experimentos.

As principais características do espalhamento de neutrons, em particular quando comparados com os raios X, são:

- Neutrons espalham com o núcleo, através de interações nucleares. Dessa forma, são altamente penetrantes e sensíveis a átomos leves, o que não é o caso dos raios X (há poucos elétrons nesses átomos).
- O fator de espalhamento (ver definição mais adiante) é aproximadamente constante para os ângulos de Bragg.
- A função de espalhamento não é proporcional ao número atômico e é diferente para diferentes isótopos, permitindo a resolução isotópica.
- Neutrons possuem spin e, portanto, podem espalhar com elétrons com spins desemparelhados, permitindo estudos de difração para a resolução de estruturas de ordenamento magnético.
- Espalhamento inelástico de neutrons deverá ser instalados é utilizado para o estudo da dinâmica dos átomos. Essa aplicação será discutida mais tarde, quando estudarmos esse fenômeno.

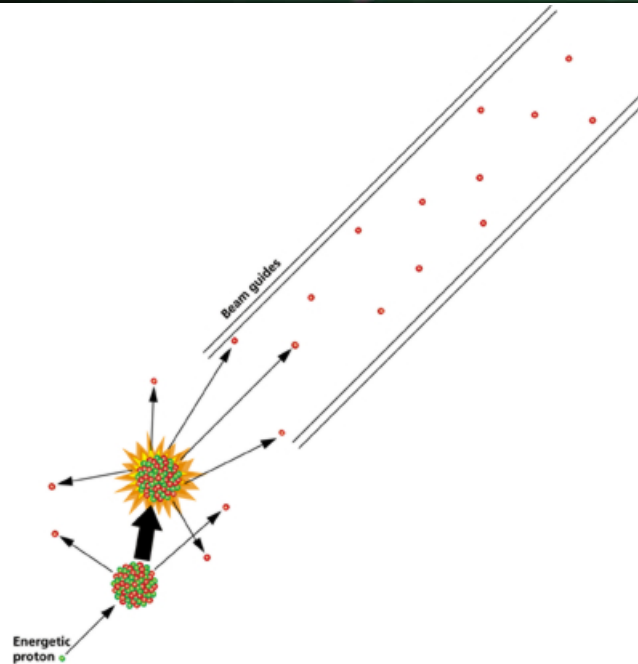
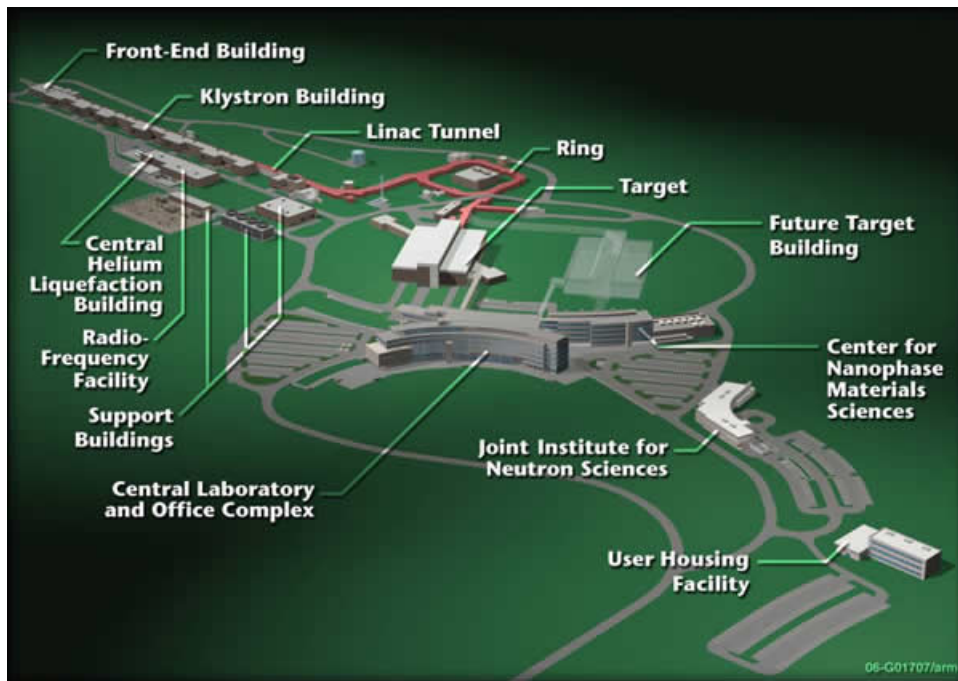


Figure 12: Planta esquemática do SNS-ORNL (acima) e esquema do processo de produção de neutrons em uma fonte de neutrons baseada em aceleradores (abaixo). (extraído de <http://www.sns.gov/>)

3.1.3 Elétrons

Elétrons podem ser utilizados para obter imagem direta dos materiais, como já comentamos. Isso é feito por microscopia de alta resolução por transmissão de elétrons (HRTEM - *high-resolution transmission electron microscopy*). Além disso, é possível utilizar elétrons para experimentos de espalhamento e difração. Uma das técnicas para espalhamento de elétrons é a difração de elétrons de baixa energia (LEED - *Low Energy Electron Diffraction*). Como os elétrons de baixa energia interagem fortemente com os elétrons dos átomos (eletrostaticamente), sendo absorvidos, os elétrons tem uma baixa penetração no material (poucas camadas atômicas). Conseqüentemente, os experimentos de difração são realizados com os elétrons refletidos e fornecem informações sobre a estrutura das primeiras camadas atômicas. Esses experimentos precisam ser realizados em alto vácuo o que muitas vezes resulta na decomposição do material.

3.1.4 Átomos

Os primeiros experimentos de difração de feixes de átomos (He e H₂) foram realizados em 1930. Esses experimentos só foram desenvolvidos de forma mais rotineira com o desenvolvimento da tecnologia de ultra-alto vácuo e permitem o estudo da primeira camada atômica, devido a baixa penetração dos átomos no material.

3.2 Difração

A figura 13 resume esquematicamente os diversos tipos de interações com a matéria para diferentes ondas incidentes (elétrons, neutrons, raios X) que discutimos. Vamos desenvolver aqui a teoria de difração, em linhas gerais, e que pode ser aplicada para qualquer uma das radiações/ondas incidentes.

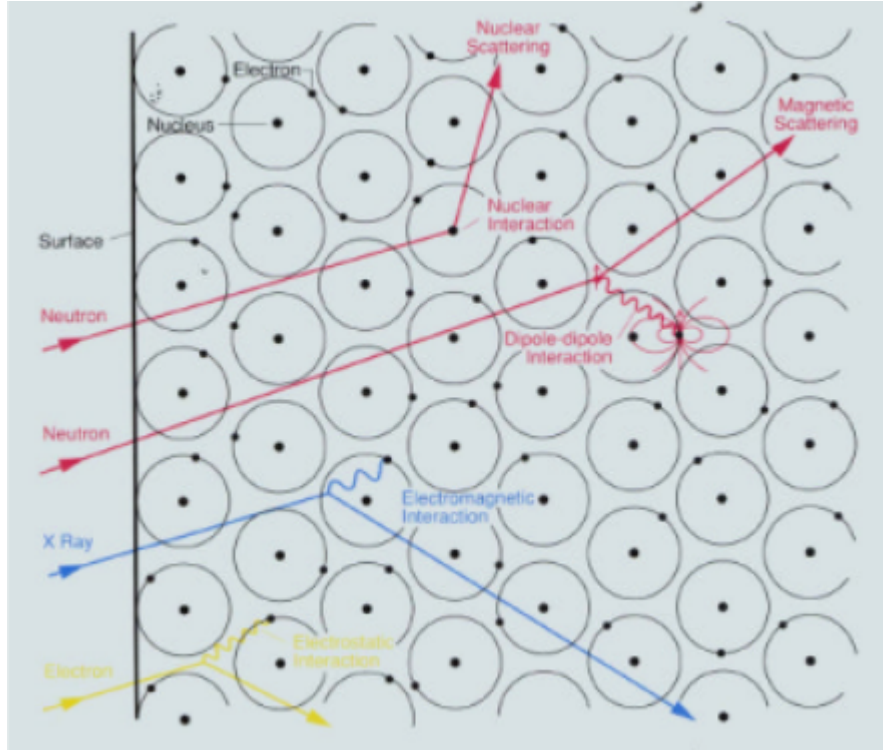


Figure 13: Tipos de espalhamento para diversas ondas incidentes.

Consideremos uma onda incidente, ψ_i com vetor de onda \vec{k}_0 e frequência ω_0 , interagindo com um átomo:

$$\psi_i = Ae^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - i\omega_0 t} \quad (1)$$

A onda espalhada, ψ_s , adquire um vetor de onda \vec{k} . A onda pode ser descrita pela mecânica quântica, no caso de neutrons, elétrons, ou pelo eletromagnetismo, no caso dos raios X. Longe do centro espalhador, podemos descrever a onda espalhada como (ver eq. B-9 do capítulo VIII da ref. 6)

$$\psi_s \approx Ae^{-i\omega_0 t} \left[e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + \rho(\vec{r}) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \quad (2)$$

onde $\rho(r)$ é a densidade de espalhamento, podendo ser complexa, e depende da distribuição dos centros espalhadores. Ela depende do tipo de espalhamento que estamos considerando, átomos, elétrons, neutrons ou raios X. Discutiremos sua forma posteriormente.

Antes de continuarmos, é importante frisar as condições e aproximações que fizemos:

- considera-se um grande número de centros espalhadores
- a onda incidente induz a emissão de ondas esféricas com diferentes amplitude e fase

- as ondas emitidas não são espalhadas novamente; ou seja, estamos desconsiderando o *espalhamento múltiplo*. Essa aproximação, conhecida como *cinemática*, corresponde a *aproximação de Bohr de primeira ordem* na teoria quântica de espalhamento. Ela é válida para neutrons e raios X e, dentro de certos limites, para elétrons altamente energéticos. Em cristais perfeitos é possível observar efeitos *não-cinéticos (dinâmicos)* no espalhamento de raios X. Não consideraremos esses efeitos aqui.
- o ponto de observação encontra-se a uma grande distância do centro espalhador, considerando-se a dimensão de todo o sólido
- a dependência temporal da onda está explicitada na frequência ω_0 , e tem uma fase bem definida durante todo o tempo. Isso só se aplica ao caso de um único processo de emissão. Na prática, as fontes de “luz” (raios X ou neutrons) emitem a onda a partir de vários átomos (ou elétrons, dependendo da fonte) sem nenhuma correlação de fase. A exceção é no caso dos lasers como fonte de luz, o que não consideraremos aqui. O mesmo se aplica para outras ondas (elétrons, neutrons, átomos). O resultado experimental é obtido observando a intensidade originada de uma média sobre muitos eventos individuais de difração e não se espera nenhuma correlação (coerência) temporal.
- consideraremos apenas o espalhamento *elástico*, isto é, os elétrons no sólido não alteram seus estados eletrônicos

Os vetores incidentes e espalhados estão representados espacialmente nas figs. 14 e 15. Note que o ângulo entre a onda incidente e espalhada é 2θ , onde θ é o ângulo de Bragg, como veremos mais adiante (o ângulo entre a onda incidente e o plano atômico de espalhamento).

Na equação 2 consideramos o centro espalhador como estando na origem. Vamos estender agora para o caso do centro espalhador estiver localizado a uma distância \vec{R} da origem. O que temos nesse caso é que a onda incidente adquire uma fase $e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{R}}$ em relação a origem e, para chegar no ponto de observação, ela viaja uma distância igual a $|\vec{r} - \vec{R}|$ em vez de \vec{r} . Nesse caso, a eq. 2 fica,

$$\psi_s \sim e^{-i\omega_0 t} e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{R}} \left[e^{i\vec{k}_0 \cdot (\vec{r} - \vec{R})} + \rho(R) \frac{e^{ik|\vec{r} - \vec{R}|}}{|\vec{r} - \vec{R}|} \right] \quad (3)$$

Para valores suficientemente grandes de \vec{r} , aproximamos

$$k |\vec{r} - \vec{R}| \approx kr - k \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{R} = kr - \vec{k} \cdot \vec{R} \quad (4)$$

onde

$$\vec{k} = k_0 \frac{\vec{r}}{r} \quad (5)$$

e definindo

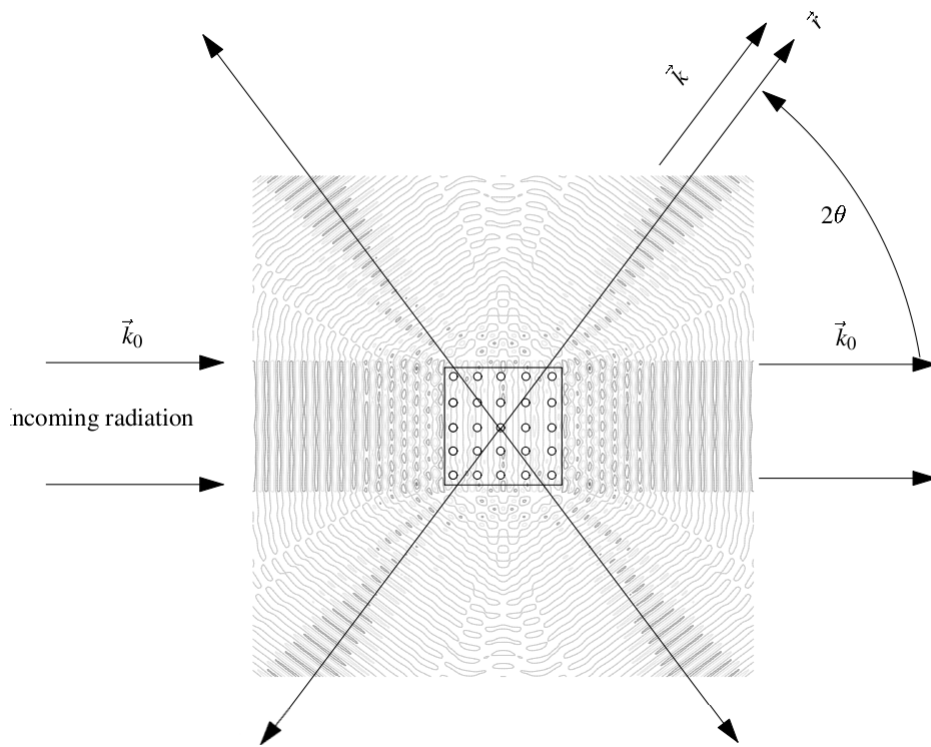


Figure 14: Geometria do experimento de espalhamento. Radiação incidente com vetor de onda incidente \vec{k}_0 e espalhada na direção \vec{r} com vetor de onda \vec{k} . O ângulo de Bragg, θ , é metade do valor do ângulo da onda espalhada. A figura 15 mostra o esquema detalhado. (extraído da ref. 4)

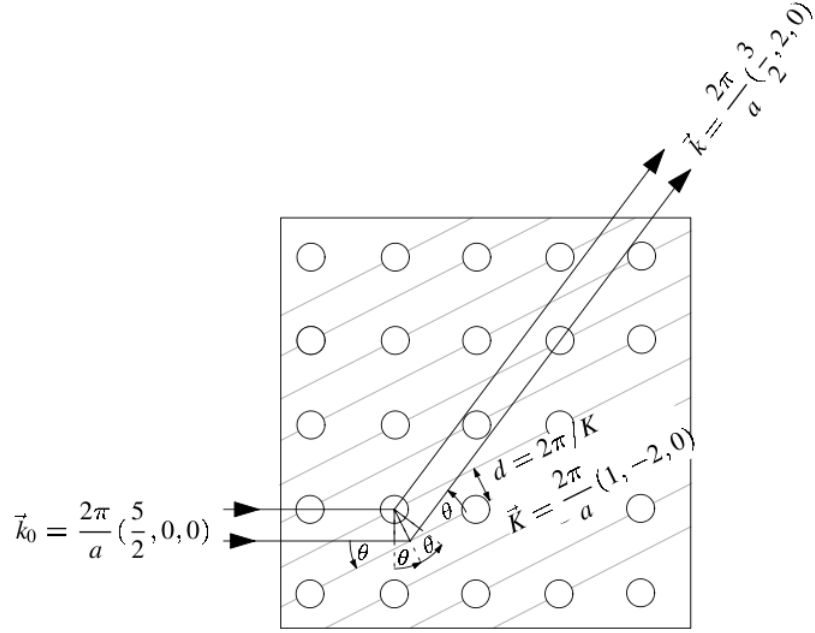


Figure 15: Espalhamento nos planos de uma rede quadrada detalhando o ângulo de Bragg, θ . (extraído da ref. 4)

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (6)$$

temos,

$$\psi_s \sim A e^{i\omega_0 t} \left[e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + \rho(R) \frac{e^{i\vec{k}_0 r - i\vec{q} \cdot \vec{R}}}{r} \right] \quad (7)$$

A grandeza $\hbar\vec{q}$ representa a *transferência de momento* entre a onda incidente e a onda espalhada. O ângulo θ é conhecido como *ângulo de Bragg* e obedece a conhecida expressão de Bragg para o espalhamento (que discutiremos mais adiante), a qual pode ser obtida facilmente elevando a expressão 6 ao quadrado:

$$\begin{aligned} q^2 &= k_0^2 - 2\vec{k}_0 \cdot \vec{k} + k^2 \\ &= 2k_0^2 - 2k_0^2 \cos(2\theta) \\ &= 2k_0^2 [1 - \cos^2\theta + \sin^2\theta] \\ &= 4k_0^2 \sin^2\theta \end{aligned}$$

$$\Rightarrow q = 2k_0 \sin\theta \quad (8)$$

Se desconsiderarmos o espalhamento quando $\theta = 0$ (espalhamento central), podemos desconsiderar o primeiro termo da eq. 7. Integrando sobre a região de espalhamento, temos,

$$\psi_s \sim A e^{-i\omega_0 t} \frac{e^{ik_0 r}}{r} \int \rho(R) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} d\vec{R} \quad (9)$$

Em experimentos de difração, o que se mede é a intensidade - e não a amplitude - da onda espalhada em relação a intensidade da onda incidente:

$$I(\vec{q}) \propto \frac{|\psi_s|^2}{|\psi_i|^2} \propto \left| \int \rho(R) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} d\vec{R} \right|^2 \quad (10)$$

A intensidade é proporcional a transformada de Fourier da densidade de espalhamento ρ em relação ao vetor de onda espalhado \vec{q} . Podemos extrair uma informação importante desse resultado: quanto menor for a estrutura estudada, maior terá que ser o vetor de onda \vec{q} e, conseqüentemente, o vetor de onda incidente \vec{k}_0 . Se queremos resolver a estrutura do sólido a nível atômico e molecular, precisaremos de ondas cujo comprimento de onda seja da ordem do parâmetro de rede, ou seja, poucos angstrom. Nesse domínio, para as ondas eletromagnéticas, estamos na região dos raios X duros (da ordem de uma dezena de keV). Esse resultado demonstra algumas das suposições com as quais já vínhamos trabalhando. Para esse tipo de onda, não temos condições de medir a amplitude apenas a intensidade. Como consequência, perdemos informação sobre as fases dos centros espalhadores. Em outras palavras, não é possível, a partir do resultado experimental, realizar uma transformada de Fourier inversa e recuperar a densidade de espalhamento. Na prática, o que se faz é buscar um modelo teórico para a estrutura, calcular o padrão de difração e comparar com o experimental. Os parâmetros do modelo serão ajustados até concordar com o valor experimental. Essa metodologia tem limitações, no entanto, para estruturas complexas. Durante muitas décadas considerou-se o problema das fases como um problema sem solução (exata) (ver ref. 8). Mesmo com o desenvolvimento de técnicas numéricas, baseadas na redundância de informações contidas no difratograma, estruturas mais complexas necessitam técnicas experimentais mais sofisticadas para serem determinadas. Entre essas técnicas está o espalhamento anômalo, isso é, quando o espalhamento ocorre em uma região de absorção por parte do cristal (o espalhamento não é mais elástico). Essa técnica requer fontes de alta intensidade de raios X (síncrotron) e tem desempenhado um papel fundamental na resolução de estruturas de proteínas.

Vamos introduzir agora a *função de Patterson*, que é a transformada de Fourier da intensidade difratada, e que desempenha um papel importante na análise das estruturas. Para isso, vamos reescrever a eq. 10 na forma,

$$I(\vec{q}) \propto \int \rho(\vec{R})e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}}d\vec{R} \int \rho(\vec{R}')e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}'}d\vec{R}' \quad (11)$$

As integrais são sobre todo o espaço. Podemos substituir \vec{R}' por $\vec{R}' + \vec{R}$ na segunda integral,

$$I(\vec{q}) \propto \int e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}'}d\vec{R}' \int \rho(\vec{R})\rho(\vec{R} + \vec{R}')d\vec{R} \quad (12)$$

A função de Patterson é a função de autocorrelação da densidade de espalhamento:

$$P(\vec{R}') = \int \rho(\vec{R})\rho(\vec{R}' + \vec{R})d\vec{R} \quad (13)$$

Ela possui valores máximos sempre que \vec{R}' corresponder a um vetor entre dois átomos da estrutura.

3.3 Estruturas periódicas e rede recíproca

Temos que analisar agora as condições em que a intensidade de espalhamento será significativa. Olhando para a expressão em 10 o que queremos saber é as condições para que

$$\rho(\vec{q}) = \int \rho(\vec{R})e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}}d\vec{R} \quad (14)$$

assuma valores grandes. Consideremos inicialmente o caso de uma estrutura periódica, com uma base. Nesse caso, podemos escrever 14 na forma,

$$\begin{aligned} \rho(\vec{q}) &= \sum_n e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_n} \sum_j e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \int \rho_j(\vec{r})e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}d\vec{r} \\ &= \sum_n e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_n} \sum_j f_j e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \end{aligned} \quad (15)$$

onde,

$$f_j = \int \rho_j(\vec{r})e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}d\vec{r} \quad (16)$$

é o *fator de espalhamento atômico* (algumas vezes também chamado de *fator de estrutura atômico*). $\sum_j f_j e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_j}$ também é conhecido como *fator de estrutura da célula unitária*. Para calcular essas expressões, escrevemos $\vec{R} = \vec{R}_n + \vec{r}_j + \vec{r}$, onde \vec{R}_n é o vetor de posição do centro da célula unitária em relação a origem, \vec{r}_j é o vetor de posição dos átomos da base em relação à origem da célula unitária e \vec{r} é o vetor de posição dos elétrons em relação a posição do átomo e, portanto, a integral é realizada na célula unitária.

Vamos considerar um exemplo educativo, em uma dimensão, para uma rede monocristalina. Nesse caso, podemos escrever

$$\rho(x) = \rho(x + na) \quad (17)$$

e temos,

$$\rho(q) = \sum_n f e^{iqna} dx = f \sum_n e^{iqna} \quad (18)$$

A somatória na eq. 18 pode ser calculada analiticamente, para uma cadeia de N átomos:

$$\sum_q = \sum_{n=0}^{N-1} e^{iqna} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow e^{iqa} \sum_q &= \sum_{n=0}^{N-1} e^{i(n+1)qa} \\ &= \sum_{n=0}^{N-1} e^{iqna} - 1 + e^{iNqa} \\ &= \sum_q - 1 + e^{iNqa} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \sum_q &= \frac{e^{iNqa} - 1}{e^{iqa} - 1} \\ &= \frac{e^{iNqa/2} \sin(Nqa/2)}{e^{iqa/2} \sin(aq/2)} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \left| \sum_q \right|^2 = \frac{\sin^2(Nqa/2)}{\sin^2(qa/2)} \quad (20)$$

e,

$$I(q) = f \times \frac{\sin^2(Nqa/2)}{\sin^2(qa/2)} \quad (21)$$

A equação 21 está representada na fig. 16 para valores de $N=10$ e 20 em escala linear e 10 , 20 e 1000 em escala log. O resultado mostra uma série de picos idênticos, que tornam-se mais estreitos a medida que N aumenta, separados por regiões onde o espalhamento tende a anular-se. A posição dos picos está associada aos pontos onde o denominador de 21 anula-se:

$$\frac{aq}{2} = l\pi \Rightarrow q = \frac{2l\pi}{a} \quad (22)$$

onde l é um inteiro. Verificando a eq. 19 observa-se que essa condição corresponde aos valores de q para os quais os termos que se somam são iguais a 1 e adicionam-se coerentemente. Para quaisquer outros valores de q a soma adiciona termos com fases e sinais diferentes, resultando em valores pequenos. As pequenas oscilações que vemos em torno dos picos, e que diminuem a medida que N aumenta, são efeitos da “superfície”, isto é, do fato da cadeia ser finita. Para N muito grande, as oscilações são irrelevantes.

Vemos pela fig. 16 que a medida que N aumenta, $\sum q$ pode ser visto como uma soma de funções delta. Com a normalização apropriada, podemos escrever,

$$\sum q = \sum_{l'=-\infty}^{l'=+\infty} N \frac{2\pi}{L} \delta(q - 2\pi l'/a) \quad (23)$$

É importante ressaltar que os efeitos de “superfície” podem ser significativos quando estamos estudando sistemas de dimensões nanométricas, como nanopartículas, podendo limitar significativamente a técnica de difração de raios X. Por enquanto, vamos desconsiderar esses efeitos e nos preocuparmos com sistemas de dimensões macroscópicas.

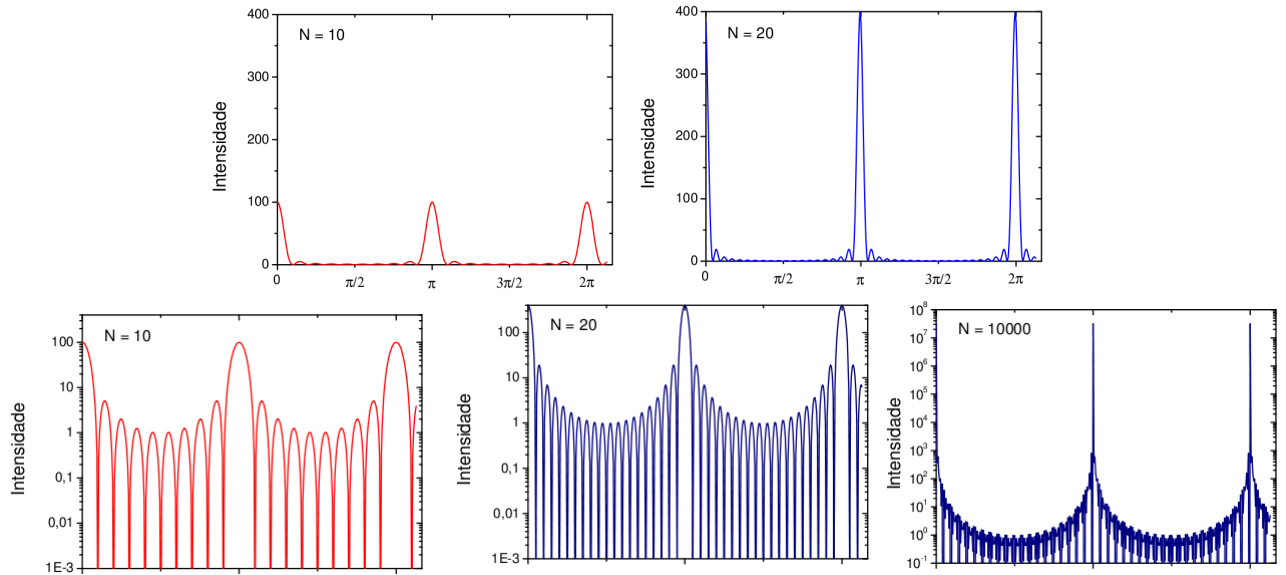


Figure 16: (superior) Gráfico de $I(q)$ para $N=10, 20$ em escala linear e (inferior) para $N=10, 20$ e 10000 em escala log. Observe que os picos estão concentrados em torno dos pontos $q = 2\pi l/a$ e tornam-se mais estreitos à medida que N cresce. Para N muito grande as oscilações desaparecem para todos os efeitos práticos. (cortesia de A. Malachias, LNLS)

3.3.1 Rede Recíproca

Podemos estender o resultado obtido para três dimensões e estabelecer a condição de espalhamento como

$$\vec{q} \cdot \vec{R}_n = 2\pi l \quad (24)$$

para todos os valores dos vetores da rede de Bravais, \vec{R}_n , e com l sendo um número inteiro dependente do valor de \vec{R}_n . Vamos definir o conjunto de vetores de espalhamento \vec{q} , denominados pelo símbolo \vec{G} , tais que

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}_n} = 1 \quad (25)$$

como sendo a *rede recíproca*. A rede recíproca, portanto, identifica o conjunto de vetores para os quais ocorre espalhamento coerente em uma rede de Bravais.

Não basta, no entanto, encontrarmos esse conjunto de vetores, mas o que nos interessa é identificar os mesmos com a rede de Bravais e como esses vetores a caracterizam.

Algumas observações a respeito dos vetores \vec{G} :

- Se temos dois vetores \vec{G} então a soma deles também satisfaz a propriedade da eq. 14.
- Se temos um vetor \vec{G} tal que

$$\vec{G} \cdot \vec{R}_n = 0 \quad (26)$$

para pelo menos três vetores não-colineares da rede de Bravais, \vec{R}_n , o conjunto de todos vetores \vec{r} que satisfazem $\vec{G} \cdot \vec{r} = 0$ é um plano passando pela origem e os vetores \vec{R} que satisfazem a eq. 26 estão no plano P_0 e \vec{G} é normal a este plano. Ou seja, *o vetor \vec{G} define um plano que contém pontos da rede de Bravais*.

- A eq. 26 é válida para todos os vetores \vec{R}_n . Essa condição pode ser verificada observando que a rede de Bravais inteira pode ser construída tomando os pontos que estão no plano P_0 , que podem ser escritos na forma $l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2$, e empilhando múltiplas cópias desse plano, separadas por um vetor da rede primitiva, \vec{a}_3 , conforme a fig. 17. Obs.: há um número infinito de formas de decompor um cristal nesses *planos de Bragg*.
- Podemos escolher o valor de \vec{G} tal que $\vec{a}_3 \cdot \vec{G} = 2\pi$. Nesse caso, para cada ponto da rede de Bravais, temos,

$$\vec{G} \cdot \vec{R}_n = \vec{G} \cdot (l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3) = 2\pi l_3 \quad (27)$$

- Os vetores \vec{G} não são arbitrariamente pequenos (devido a condição da eq. 27) e como a soma de quaisquer dois desses vetores resulta em um outro vetor do mesmo tipo, o conjunto de vetores \vec{G} forma uma rede.

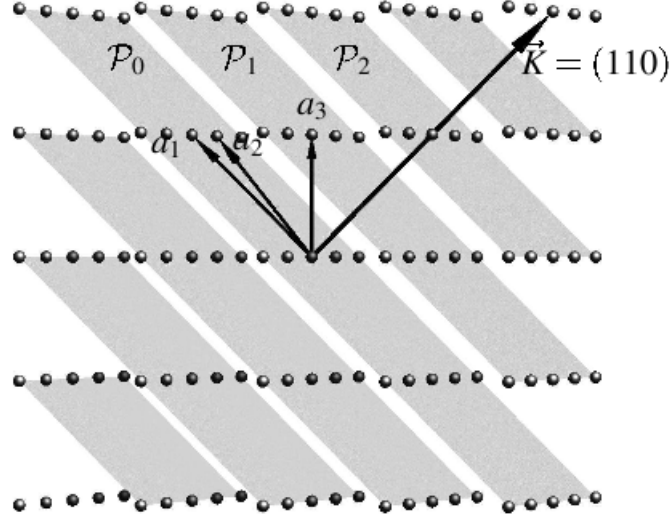


Figure 17: Toda rede de Bravais pode ser vista como uma composição de planos paralelos de pontos, os planos de Bragg. No caso dessa figura, uma rede cúbica é construída por planos paralelos normais a (110) . (extraído da ref. 4)

A discussão que precede justifica, portanto, a construção da *rede do espaço recíproco*, construída no espaço dos vetores de onda. Essa rede é formada pelos pontos que são construídos a partir de um conjunto de vetores do espaço recíproco $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$ que preenchem as condições,

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (28)$$

Os pontos da *rede do espaço recíproco* são especificados por vetores do tipo,

$$\vec{G} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3 \quad (29)$$

onde h, k, l são números inteiros. Logo,

$$G \cdot \vec{R}_n = 2\pi(m_1n_1 + m_2n_2 + m_3n_3) = 2\pi m \quad (30)$$

onde m é um inteiro, o que é facilmente verificada uma vez que todas as variáveis entre parênteses são números inteiros, logo, suas somas e produtos também são valores inteiros. A *condição de Laue* para que se observe a difração de raios X em um cristal, pode ser resumida na expressão,

$$\vec{q} = \vec{G} \quad (31)$$

ou seja, somente quando o vetor de onda espalhado, \vec{q} , for um dos vetores da rede recíproca, a amplitude de espalhamento do cristal será significativa.

Há várias formas de escolhermos os vetores primitivos da rede recíproca. Uma vez escolhidos os vetores primitivos da rede de Bravais, $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, é fácil mostrar que os vetores $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$, definidos na forma,

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}\end{aligned}\quad (32)$$

satisfazem a condição da eq. ??.

A figura 18 ilustra para uma e duas dimensões uma das características da rede recíproca. Quanto menores forem as distâncias entre pontos da rede de Bravais, maior será a distância entre pontos da rede recíproca e vice-versa. Um caso interessante pode ser observado em superredes de semicondutores, que são empilhamento regulares de camadas com precisão atômica de semicondutores diferentes. Como consequência, uma periodicidade adicional é introduzida ao longo da direção de empilhamento (crescimento), com um período de superrede expresso por $d = l_A a_A + l_B a_B$ onde a_A e a_B referem-se aos parâmetros de rede dos semicondutores A e B e l_A e l_B aos respectivos números de planos cristalinos que compõe o material. Como consequência, na direção do crescimento, a rede do espaço recíproco é reduzida de $\frac{2\pi}{a_{A/B}}$ para $\frac{2\pi}{d}$.

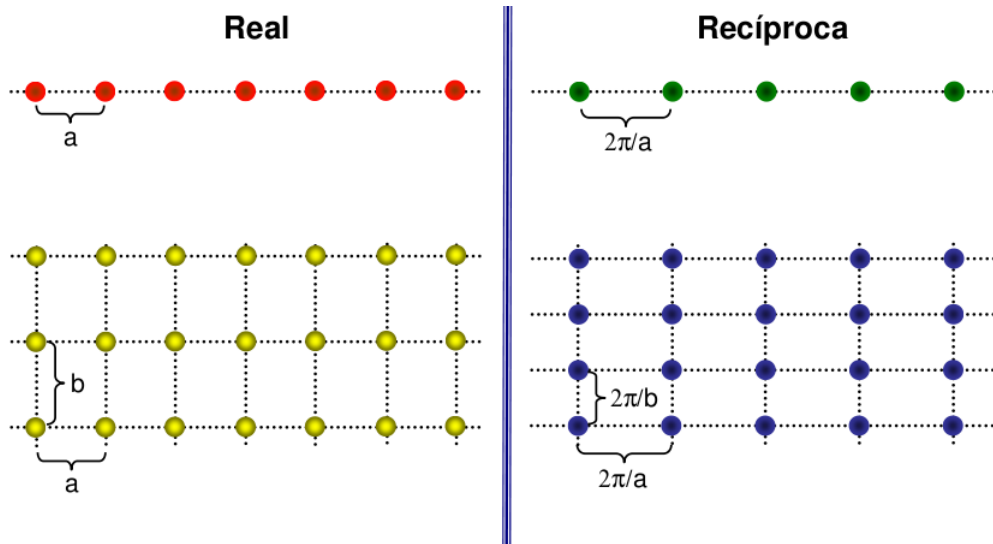


Figure 18: Rede de Bravais e rede do espaço recíproco em 1 e 2 dimensões. Na rede recíproca a maior distância entre os pontos da rede equivalerá à menor distância entre átomos (ou moléculas) na rede real. (extraído da ref. 7)

3.3.2 Índices de Miller

Introduzimos até aqui o *espaço recíproco* e a *rede do espaço recíproco* a partir da condição de difração (de Laue). Vamos avançar um pouco mais na identificação entre a rede de Bravais e a rede do espaço recíproco. Consideremos três pontos da rede de Bravais não-colineares, os quais definem um plano da rede. Vamos assumir que o plano da rede intercepta os eixos das coordenadas (na verdade nos vetores da rede de Bravais) nos valores m , n e o , onde cada um desses números corresponde a um múltiplo inteiro do vetor de base. Consideremos agora os valores recíprocos, $h' = 1/m$, $k' = 1/n$ e $l' = 1/o$. Multiplicamos esses valores por um inteiro p de forma a obter um conjunto de inteiros co-primos (h,k,l) . Identificamos os números h,k,l como *índices de Miller* e designam o plano da rede (hkl) . Como já discutimos, existem vários planos paralelos a esse plano, o que é uma consequência da simetria de translação. O número de planos equivalentes entre a origem e o plano inicial, determinado por m,n,o é exatamente igual a p . Ou, de outra forma, os índices de Miller correspondem ao inverso das coordenadas em relação aos vetores $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ do plano mais próximo à origem, sem passar por esta. Consequentemente, elas correspondem, igualmente, às coordenadas do menor vetor da rede recíproca, normal ao plano (i.e., sem fatores comuns). Essa notação é particularmente utilizada para redes de simetria hexagonal ou cúbica.

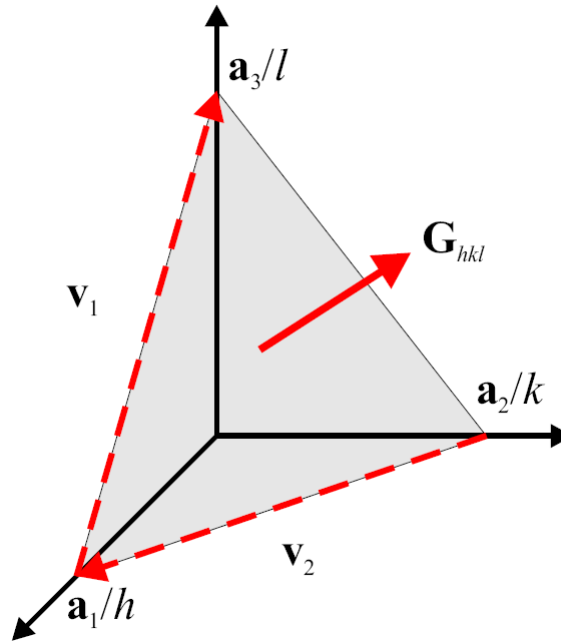


Figure 19: Plano da rede de Bravais e vetor da rede recíproca.

Consideremos o caso de cristais cúbicos, definindo as coordenadas $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ nas direções da célula unitária convencional. Temos então:

- $[ijk]$ indica a *direção* $i\hat{x} + j\hat{y} + k\hat{z}$ da rede especificada pelos inteiros i, j, k .

- (ijk) refere-se ao *plano da rede* perpendicular ao vetor normal $[ijk]$. (ijk) refere-se também ao vetor da rede recíproca de menor valor absoluto perpendicular ao plano (i,j,k) .
- $\{ijk\}$ refere-se ao conjunto completo de vetores da rede perpendiculares a $[ijk]$.
- ijk refere-se ao pico de difração de raios X resultante do espalhamento nos planos da rede $\{ijk\}$.
- valores inteiros negativos são indicados por \bar{i} (e não por $-i$).
- $\langle ijk \rangle$ refere-se ao conjunto de planos da rede ou de vetores da rede recíproca relacionados a (ijk) por uma simetria de rotação.

A figura 20 exemplifica os planos de Miller para a rede cúbica.

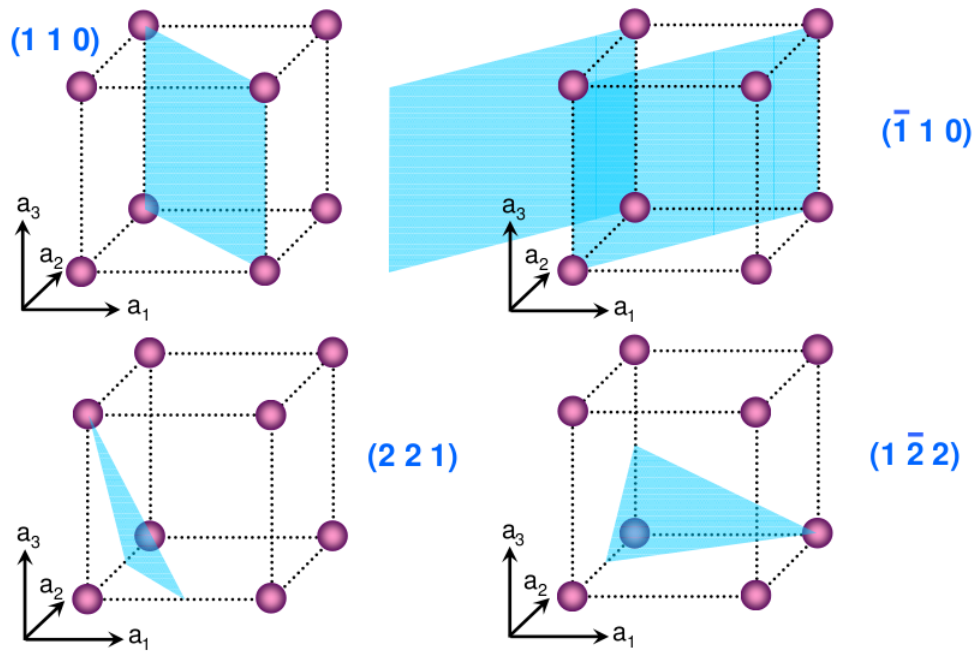


Figure 20: Índices de Miller.

3.3.3 Condição de Bragg para a difração e equivalência com a condição de Laue

Consideremos agora uma outra forma de “olharmos” para o fenômeno de difração em um cristal. A figura 21 ilustra o processo de difração a partir da reflexão da luz nos planos cristalinos. Nesse caso, haverá uma interferência construtiva quando a diferença entre o caminho óptico entre os dois raios for igual a um número inteiros de comprimento de onda:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (33)$$

A superposição das reflexões construtivas de vários planos cristalinos paralelos produzirá um sinal fortalecido, enquanto que nas outras direções o sinal tenderá a cancelar-se.

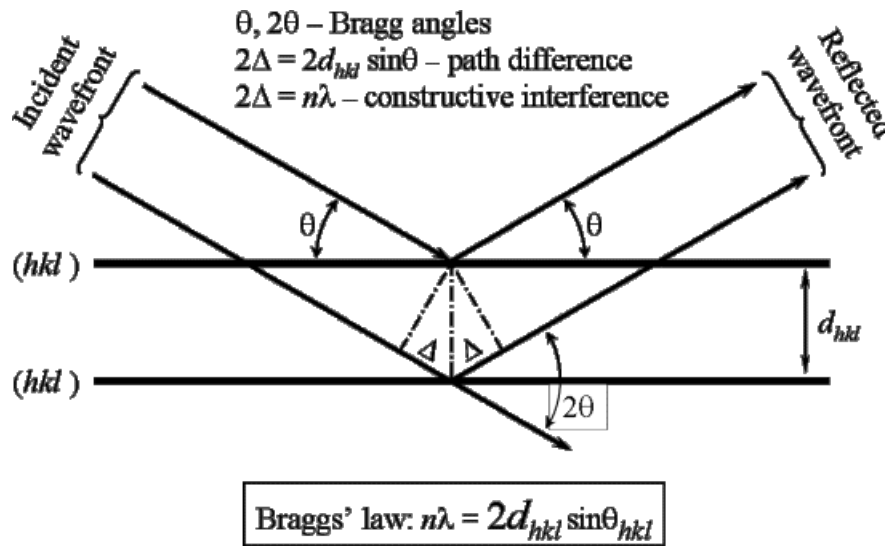


Figure 21: Geometria para a configuração da difração de Bragg.

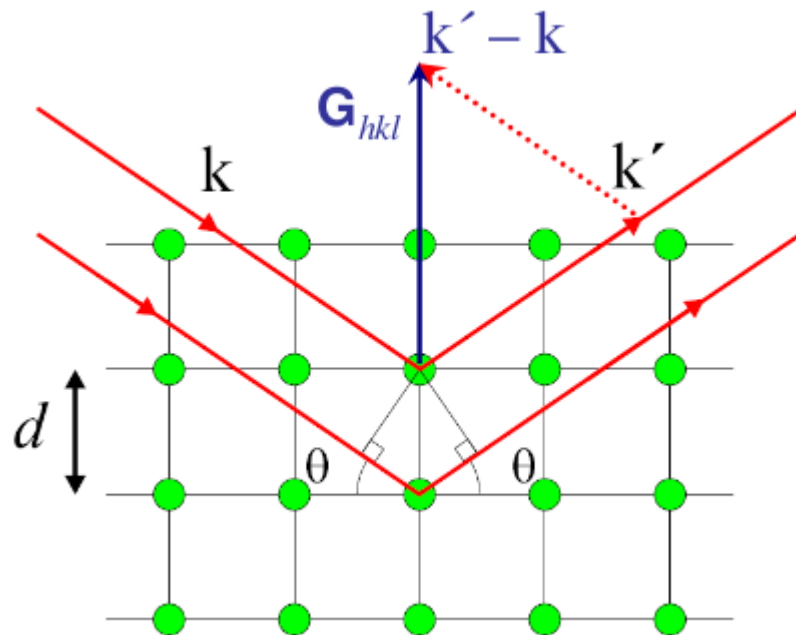


Figure 22: Comparação entre a condição de Bragg e a de Laue para a difração.

Vamos agora mostrar a equivalência entre a condição de Bragg e a condição de Laue para a difração. A comparação entre as duas condições está explicitada na fig. 22. Para isso, precisamos

demonstrar duas relações importantes:

1. O vetor da rede recíproca \vec{G} com componentes (h,k,l) é perpendicular ao plano da rede com os mesmos índices.
2. O comprimento do vetor \vec{G}_{hkl} é igual a 2π vezes a distância recíproca entre planos (hkl) vizinhos: $|\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$

Para demonstrar a primeira afirmação, consideremos um par de vetores que preencham o plano da rede:

$$\begin{aligned}\vec{v}_1 &= \frac{\vec{a}_1}{h'} - \frac{\vec{a}_2}{k'} \\ \vec{v}_2 &= \frac{\vec{a}_3}{l'} - \frac{\vec{a}_2}{k'}\end{aligned}$$

Qualquer ponto no plano pode ser escrito na forma $\vec{v} = \epsilon_1 \vec{v}_1 + \epsilon_2 \vec{v}_2$, onde ϵ_1 e ϵ_2 são parâmetros. Nesse caso,

$$\begin{aligned}\vec{G} \cdot \vec{v} &= (h'\vec{b}_1 + k'\vec{b}_2 + l'\vec{b}_3) \cdot \left((\epsilon_1 - \epsilon_2) \frac{\vec{a}_1}{h'} - \epsilon_2 \frac{\vec{a}_2}{k'} + \epsilon_1 \frac{\vec{a}_3}{l'} \right) \\ &= 2\pi (\epsilon_2 - \epsilon_1 - \epsilon_2 - \epsilon_1) = 0\end{aligned}$$

o que demonstra a primeira relação.

Para a segunda condição, consideremos a distância do plano $(h'k'l')$ à origem. Para isso, calculamos o produto escalar entre o vetor unitário de direção \vec{G}_{hkl} e um vetor qualquer conectando a origem ao plano, por exemplo, $\frac{\vec{a}_1}{h'}$:

$$\begin{aligned}d'_{hkl} &= \frac{\vec{a}_1}{h'} \cdot \frac{\vec{G}_{hkl}}{|\vec{G}_{hkl}|} \\ &= \frac{2\pi}{G_{hkl}} \frac{h}{h'} \\ &= \frac{2\pi}{G_{hkl}} p\end{aligned}$$

Como temos p planos entre a origem e o plano $(h'k'l')$, a distância entre planos vizinhos é

$$d_{hkl} = \frac{d'_{hkl}}{p} = \frac{2\pi}{G_{hkl}} \quad (34)$$

Consideremos agora a condição de Laue para difração, $\vec{G} = \vec{q}$, e a escrevemos na forma

$$\vec{G} + \vec{k}_0 = \vec{k}$$

e elevando ao quadrado,

$$G^2 + k^2 + 2\vec{G} \cdot \vec{k} = k_0^2$$

e lembrando que $k_0 = k$ e se \vec{G} é um vetor da rede recíproca, $-\vec{G}$ também é, temos

$$G^2 = 2\vec{G} \cdot \vec{k}$$

ou, da fig. 22

$$\begin{aligned} G^2 &= 2kG\sin\theta \\ \implies \frac{2\pi}{d_{hkl}} &= 2\frac{2\pi}{\lambda}\sin\theta \end{aligned}$$

e, finalmente,

$$\lambda = 2d\sin\theta \tag{35}$$

3.3.4 Zona de Brillouin

A célula de Wigner-Seitz da rede recíproca recebe o nome de *primeira zona de Brillouin*. É possível definir outras zonas de Brillouin, a partir de outras células primitivas, o que discutiremos mais adiante. A característica importante e extremamente útil da primeira zona de Brillouin é que, por sua construção, ela carrega em si a simetria do cristal. Todos os pontos do espaço recíproco (espaço de vetores de onda) daquela rede podem ser descritos a partir da primeira zona de Brillouin.

A figura 23 apresenta a zona de Brillouin para algumas das redes de Bravais mais comuns (bcc, fcc, hcp). Estão também indicados os pontos e direções de maior simetria e que serão bastante úteis no cálculo dos estados vibracionais e de energia dos elétrons. As zonas de Brillouin são facilmente obtidas utilizando-se da eq. 32. Elas têm a importante propriedade de manter a simetria da rede de Bravais original. A rede de Bravais bcc possui como primeira zona de Brillouin uma rede fcc no espaço recíproco enquanto que a rede de Bravais fcc possui como primeira zona de Brillouin uma rede bcc. Já a rede de Bravais hcp tem como primeira zona de Brillouin uma outra rede hcp.

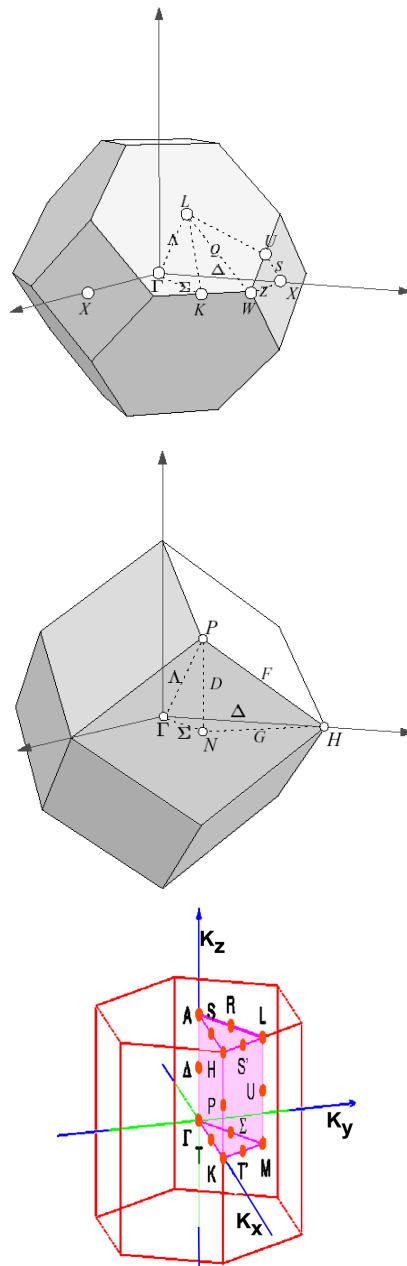


Figure 23: Primeira Zona de Brillouin para as redes de Bravais bcc, fcc e hcp, respectivamente. Observe que a rede recíproca da rede de Bravais bcc é uma rede fcc, a da fcc é uma bcc enquanto que a rede hcp tem como recíproca uma outra rede hcp. Os pontos (indicados por letras do alfabeto) e linhas (indicadas por letras gregas) são regiões de alta simetria.

3.3.5 Fator de Estrutura

Vamos considerar alguns casos práticos para o cálculo do fator de estrutura da célula unitária que nos permitirão aprender um pouco mais sobre como analisar os resultados dos experimentos de

espalhamento.

Exemplo 1: rede de Bravais bcc com um átomo na origem $(0, 0, 0)$ e outro na posição $a(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Como os dois átomos tem o mesmo fator de estrutura atômico, temos,

$$\begin{aligned}
 S_{hkl} &= \sum_{\alpha} f_{\alpha} \exp \left[-2\pi \vec{G} \cdot \vec{r}_{\alpha} \right] \\
 &= f(1 + e^{-i\pi(h+k+l)}) \\
 \Rightarrow |S_{hkl}|^2 &= 0 \text{ se } h+k+l \text{ for ímpar} \\
 &= 4|f|^2 \text{ se } h+k+l \text{ for par}
 \end{aligned} \tag{36}$$

Exemplo 2: rede de Bravais do diamante, com um átomo na origem e outro na posição $a(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Novamente, considerando os dois átomos iguais, temos,

$$\begin{aligned}
 S_{hkl} &= \sum_{\alpha} f_{\alpha} \exp \left[-2\pi i \vec{G} \cdot \vec{r}_{\alpha} \right] \\
 &= f(1 + e^{-i\pi(h+k+l)/2}) \\
 \Rightarrow |S_{hkl}|^2 &= 4|f|^2 \text{ se } h+k+l=4, 8, 12, \dots \\
 &= 2|f|^2 \text{ se } h+k+l \text{ for ímpar} \\
 &= 0 \text{ se } h+k+l=2, 6, 10, \dots
 \end{aligned} \tag{37}$$

Podemos extrair algumas informações importantes desses dois resultados. Em primeiro lugar, observamos que nem sempre aparece um pico de difração, mesmo que, *a priori*, ele deveria estar lá. Por exemplo, no caso da rede bcc, não há reflexões na direção (100) . A origem está na interferência destrutiva. Estas são chamadas de *extinções*. Para que isso ocorra, é necessário que os dois átomos sejam iguais. Caso eles sejam diferentes (CsCl, com rede bcc, por exemplo), não haverá extinção mas os picos terão intensidades diferentes. Alguns picos, como no caso do diamante, apresentam intensidades diferentes mesmo tendo o mesmo átomo na base. Podemos generalizar esses resultados dizendo que **a forma e as dimensões da célula unitária podem ser deduzidas a partir da posição dos picos de Bragg enquanto que o conteúdo da célula unitária deve ser determinado por meio das intensidades das reflexões.**

3.4 Métodos experimentais para difração de raios X

Vamos discutir alguns dos métodos experimentais desenvolvidos para o estudo da difração de raios X. Para isso, vamos introduzir a esfera de Ewald, que é um método prático para visualizarmos o que acontece no espaço recíproco. A fig. 24 resume as várias etapas da sua construção. Consideremos uma onda de comprimento de onda λ incidindo no cristal e espalhando em relação ao feixe incidente

em um ângulo 2θ . O espalhamento refere-se a um conjunto particular de planos cristalinos espaçados entre eles por d . Construimos o espaço recíproco a partir dos planos cristalinos: perpendicular a estes e o vetor do espaço recíproco tem o comprimento $d^* = 1/d$. Tendo como centro o ponto A de espalhamento, traçamos uma esfera com raio igual ao vetor de onda incidente. Faremos agora uma translação do espaço de forma que a origem do vetor da onda incidente esteja em A e o seu extremo define a origem do espaço recíproco. A distância entre os extremos finais dos vetores incidente e espalhado é a condição de Laue para o espalhamento. Preenchemos agora todo o espaço com os pontos do espaço recíproco, construído a partir de todos os planos cristalinos do sistema. Traçamos uma esfera centrada no início do vetor espalhado. Toda vez que a esfera tocar em um ponto do espaço recíproco a condição de Bragg (ou de Laue) do espalhamento é satisfeita. Se mais de um ponto do espaço recíproco está na esfera de Ewald temos uma condição de múltiplo-espalhamento. A fig. 25 representa a imagem tridimensional da esfera de Ewald.

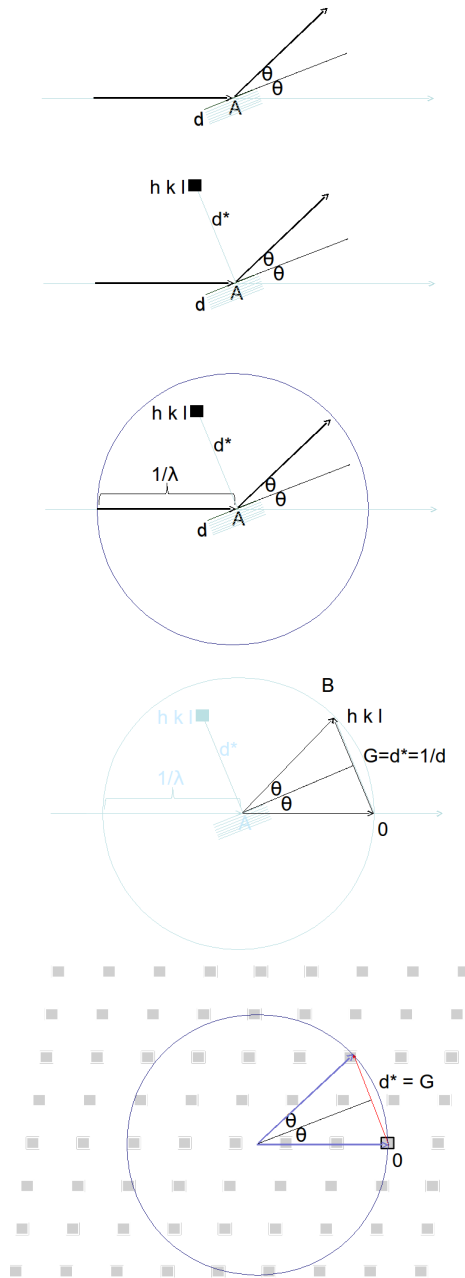


Figure 24: Sequência para a construção da esfera de Ewald (visualização bidimensional) para uma onda incidente com comprimento de onda λ . (cortesia de Daniela Zanchet - LNLS)

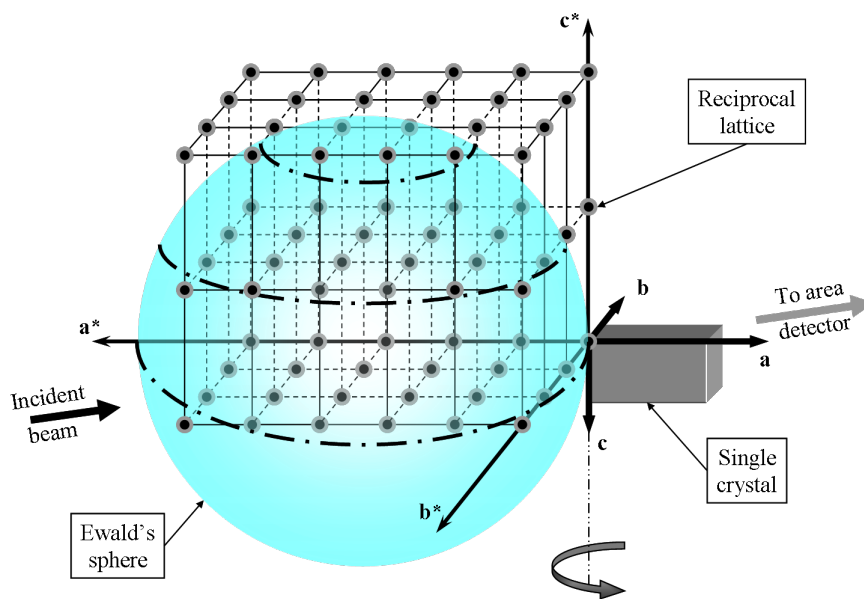


Figure 25: Representação tridimensional da esfera de Ewald. (extraído da ref. 9)

A representação da esfera de Ewald auxilia na compreensão do processo de espalhamento e das condições necessárias para o mesmo ocorrer. A diferença entre o vetor de onda incidente e espalhado deve ser comparável ou um pouco maior que o espaçamento entre os pontos da rede do espaço recíproco. Isso pode ser obtido com raios X com comprimento de onda da ordem de 1 \AA ($\sim 8 \text{ keV}$). Com uma fonte monocromática, no entanto, teremos dificuldades de satisfazer a condição de Laue, como pode ser observado por inspeção com auxílio da representação da esfera de Ewald se considerarmos o cristal e o detector fixo e uma fonte monocromática. Tradicionalmente, podemos encontrar três formas de resolvermos a situação: *método de Laue*, *rotação do sistema amostra/detector* e *método de pó*.

Método de Laue: Esse método foi desenvolvido quase que acidentalmente, muito devido a forma como os raios X eram produzidos inicialmente. Esses foram obtidos bombardeando um anodo de tungstênio com elétrons acelerados em um potencial de 50 keV . Para essa energia, os únicos raios X produzidos devem-se ao fenômeno de *bremstrahlung*, e produzem uma radiação contínua como mostrada na fig. 26. O peculiar da situação é que para uma voltagem um pouco maior já seria possível excitar elétrons do caroço e obter emissões de raios X de alta intensidade e estreitas. Para entendermos o que acontece quando excitamos a amostra com um contínuo de energia, desenhamos duas esferas de Ewald, uma com o raio correspondente a maior energia (menor raio) e outra com a menor energia (maior raio), como esquematizado na fig. 27. Todos os pontos da rede recíproca que encontram-se entre as duas esferas correspondem a um espalhamento. A figura 27 exemplifica o método de Laue para um cristal de silício.

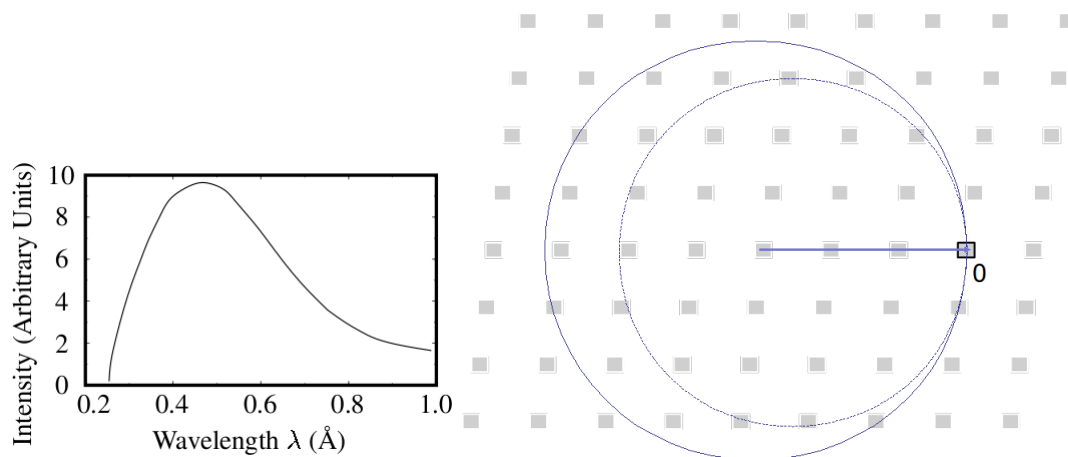


Figure 26: Espectro contínuo formado pelos raios X emitidos por efeito *bremstrahlung* por incidência de elétrons acelerados por 50 keV em um alvo de tungstênio (esquerda; extraído da ref. 4). Representação da esfera de Ewald para incidência policromática de raios X. (direita; cortesia Daniela Zanchet-LNLS).

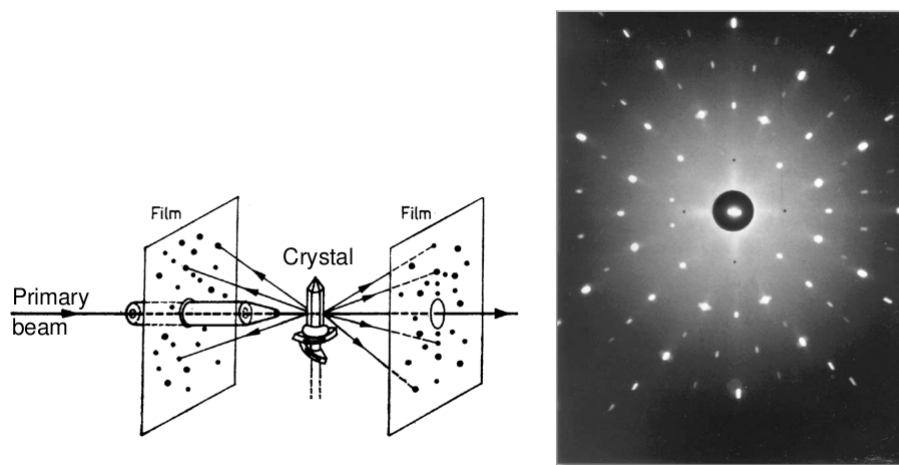


Figure 27: Esquema do experimento de difração no método de Laue e difratograma obtido para um cristal de Si (001) (Kolbe, 2001, extraído de H.S. Leipner, Univ. Halle).

O método de Laue, no entanto, embora permita varrer uma parte do espaço recíproco, ele é pouco eficiente porque a intensidade dos raios X é muito baixa. Ele é utilizado para alinhamento de cristais.

Nota histórica: Um aspecto histórico interessante merece ser mencionado. von Laue teve a idéia em 1912 de que os raios X poderiam espalhar nas redes cristalinas da mesma forma que a luz visível espalhava em uma grade de difração. Essa idéia foi precedida por cálculos que buscavam

quantificar o efeito. Devemos nos lembrar que nessa época nem a natureza ondulatória dos raios X nem a periodicidade dos cristais era uma informação bem estabelecida. von Laue discutiu a idéia com vários colegas, entre eles Sommerfeld e Wien e encontrou um grande ceticismo. O argumento contrário ao experimento estava nos efeitos de temperatura que provocariam um movimento nos átomos destruindo a regularidade cristalina da grade, impedindo a formação de máximos de difração. Lembrem-se que até agora consideramos a aproximação de Bohr-Sommerfeld, onde consideramos os átomos “congelados” em suas posições de equilíbrio. No entanto, pode-se fazer uma estimativa desse efeito. Para isso consideremos o átomo de $NaCl$, que era bem conhecido na época, em particular suas propriedades elásticas. Embora anisotrópico, ele é caracterizado por um módulo de Young, Y , de $5 \times 10^{11} \text{ ergs} - \text{cm}^{-3}$ o que é equivalente a termos uma constante de mola de $K = Yd = 10^4 \text{ dyne} - \text{cm}^{-1}$. O átomo de cloro tem uma massa de $35 \text{ g} - \text{mole}^{-1}$ e o de sódio $23 \text{ g} - \text{mole}^{-1}$. A densidade do sal é $4,26 \text{ g} - \text{cm}^{-3}$ o que nos dá um espaçamento típico entre os átomos de $d = 2,5 \times 10^{-8} \text{ cm}$. Do teorema de equipartição ($\frac{1}{2}Kx^2 = k_B T$) temos $x = \sqrt{2k_B T / K} \approx 2 \times 10^{-9} \text{ cm}$. A melhor estimativa que se tinha para o comprimento de onda dos raios X, na época, era baseada em difração em fendas e dava uma ordem de 10^{-9} cm . Ou seja, a grade de difração apresentaria vibrações - flutuações - de tamanho da mesma ordem do comprimento da onda incidente, dificultando a formação de padrões de difração. Sommerfeld mostrou-se relutante em ceder equipamento para o experimento. Friederich, Knipping e von Laue (W. Friederich, P. Knipping, e M. von Laue, “Interference phenomena for X-rays”, *Sitzung-berichte. Bayerische Akademie der Wissenschaften*, p. 303 (1912)), realizaram o experimento em 1912 utilizando equipamento “emprestado” e observaram, já depois da segunda tentativa, pontos de difração em cristais hidratados de sulfato de cobre ($CuSO_4 : 5H_2O$). Poucas horas depois von Laue desenvolveu a teoria matemática para prever as direções dos máximos de difração. Essa teoria não considerava a existência de uma base (que, obviamente, é o caso do sulfato de cobre) o que fez com que a ausência de alguns picos permanecesse um mistério por algum tempo. Após algumas verificações experimentais para certificar a origem dos picos - difração na rede cristalina - o experimento foi rapidamente aceito.

Rotação: Para termos uma alta intensidade e definição dos padrões de difração, normalmente trabalha-se com raios X monocromáticos. Se a fonte de raios X for policromática, obtém-se uma onda monocromática após focalizarmos o feixe branco com um espelho e incidirmos o mesmo em um monocromador. Esse, por meio de um cristal orientado adequadamente, refletirá apenas o raio X com o comprimento desejado (dentro de um certo intervalo). A figura 28 mostra esquematizadamente um arranjo experimental para a produção de raios X monocromáticos.

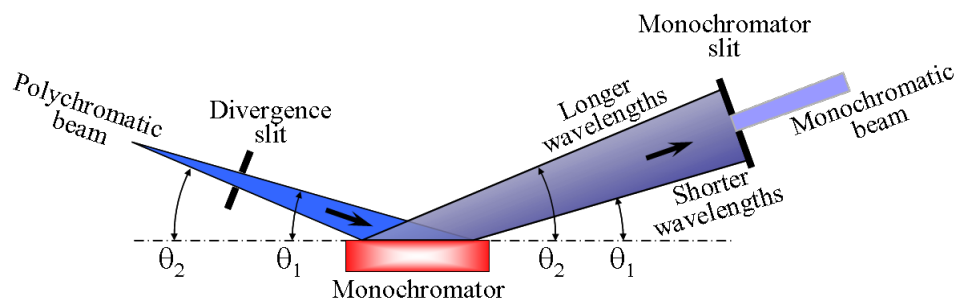


Figure 28: Esquema para produção de raios X monocromáticos a partir de um feixe branco. (extraído da ref. 9)

Para podermos fazer uma varredura nos pontos da rede recíproca e encontrarmos condições entre o feixe incidente e espalhado que satisfaçam a condição de Laue para a difração é necessário realizarmos rotações no sistema. Em geral, o feixe é fixo. Resta portanto girarmos o cristal, com mecanismos apropriados no porta-amostra e/ou o detector. Isso equivale a rodarmos a rede do espaço recíproco na esfera de Ewald ou o ângulo 2θ . Na prática, utilizamos vários graus de liberdade para “varrer” o espaço recíproco. A figura 29 mostra um detalhe do arranjo experimental da linha de luz XRD2 do LNLS, onde podemos visualizar o ângulos 2θ que permite girar o detector e os ângulos ϕ , θ e χ que permitem girar a amostra.

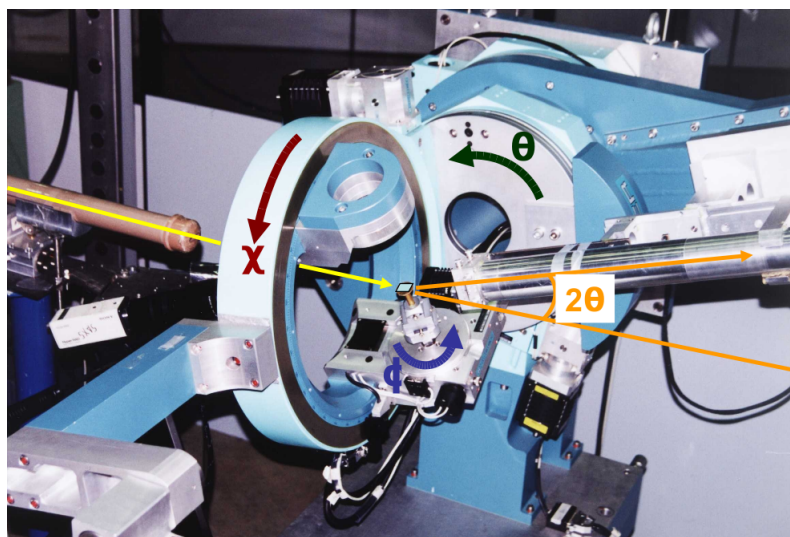


Figure 29: Arranjo experimental da linha de luz XRD2 do LNLS mostrando os vários ângulos de rotação permitidos. (cortesia Ângelo Malachias - LNLS)

Difração de pó: Esse método, também chamado de *método de Debye-Scherrer*, é conveniente sempre que não é possível encontrarmos um monocristal perfeito. O feixe incidente é também monocromático mas a amostra é composta por policristais, ou um conjunto de cristais de tamanho

micrométrico e orientados aleatoriamente. Teremos então cristais orientados em todas as direções possíveis e o resultado é equivalente a rodarmos o cristal em todas as orientações possíveis. Como consequência, a condição de difração que é satisfeita para todas essas direções acontece ao mesmo tempo. Os pontos de difração do difratograma são substituídos por anéis de espalhamento. A figura 30 mostra um esquema do experimento e do resultado obtido. Podemos olhar em mais detalhe, utilizando a esfera de Ewald. Na figura 31 representamos a rotação no ângulo ϕ devido aos policristais. Na figura 32 mostramos, além do ângulo ϕ o resultado da rotação no ângulo 2θ . O resultado experimental é detalhado na figura 33 onde aparecem nitidamente os vários anéis de espalhamento, correspondentes a cada ângulo 2θ e onde mostramos também um corte do difratograma, detalhando a intensidade.

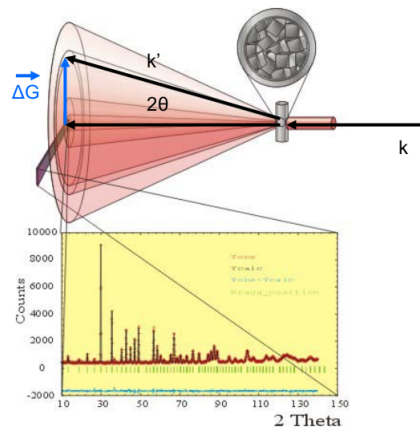


Figure 30: Esquema do experimento de difração de pó.

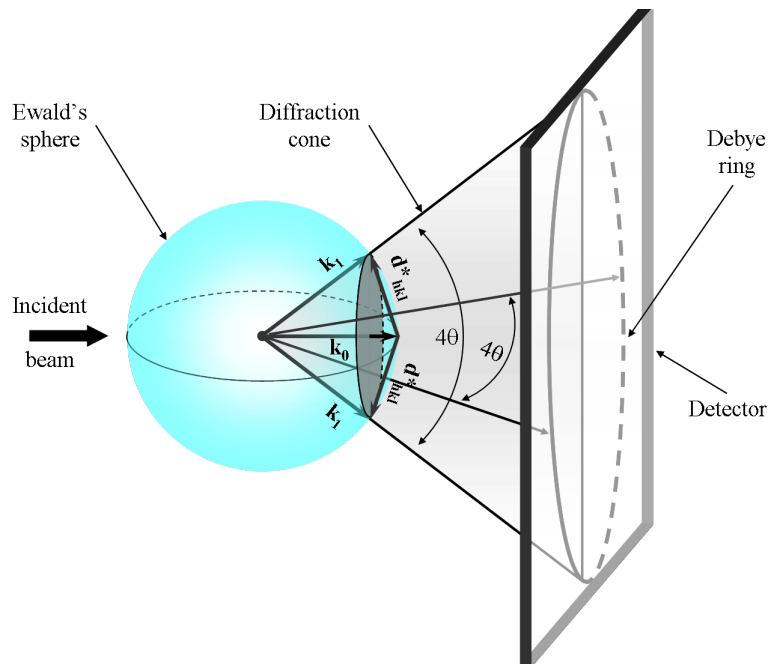


Figure 31: Representação na esfera de Ewald para a varredura no ângulo ϕ no método de pó. (extraído da ref. 9)

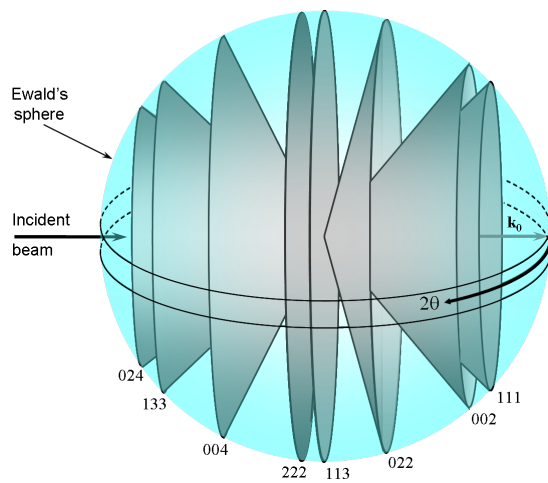


Figure 32: Representação na esfera de Ewald para a varredura no ângulo 2θ no método de pó. (extraído da ref. 9)

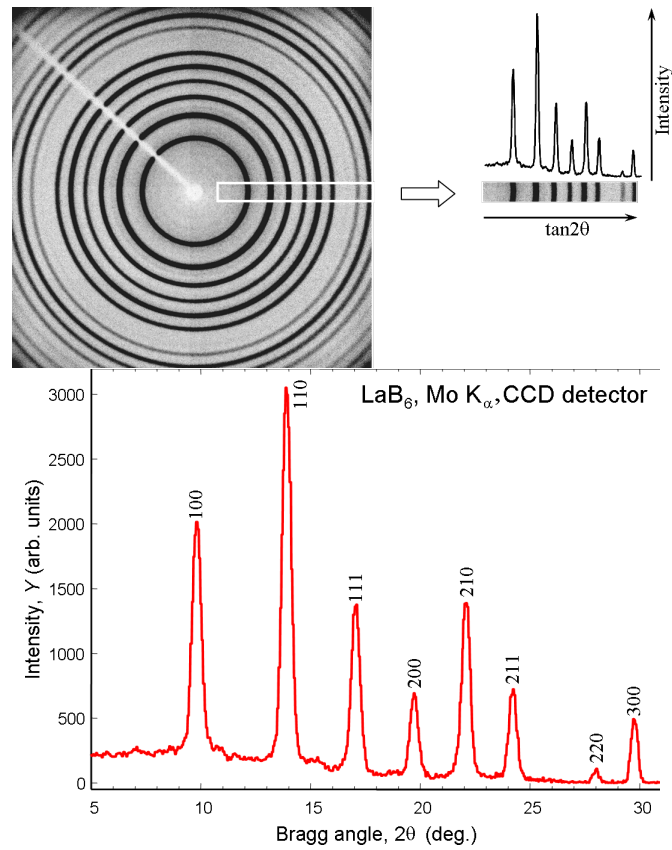


Figure 33: Padrão de difração de raios X do LaB_6 policristalino obtido utilizando radiação produzida por $\text{Mo K}\alpha$ e registrado em um detector CCD plano (acima). Intensidade integrada (do quadrado em branco da figura acima) do padrão de difração em função do ângulo 2θ (abaixo). (extraído da ref. 9)

References

- [1] P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, **Principles of Condensed Matter Physics**, Cambridge University Press, 2000.
- [2] H. Ibach and Hans Lüth, **Solid-State Physics: An Introduction to Theory and Experiment**, Springer-Verlag, 2nd Ed., 1995.
- [3] N.W. Ascroft and N.D. Mermin, **Solid State Physics**, Saunders College International Edition, 1976.
- [4] M.P. Mader, **Condensed Matter Physics**, John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [5] B.K. Vainshtein, **Fundamentals of Crystals: symmetry and Methods of Structural Crystallography**, vol. 1 de **Modern Crystallography**, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [6] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, **Mécanique Quantique**, Tome II, Hermann, Paris, 1980.
- [7] J. Als-Nielsen e Des McMorrow, **Elements of Modern X-Ray Physics**, John Wiley & Sons, 2001.
- [8] H.A. Hauptmann, “The Phase Problem of X-Ray Crystallography”, *Physics Today*, p.4, November 1989.
- [9] V.K. Pecharsky e P.Y. Zavalij, **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**, Springer-Verlag, 2005.