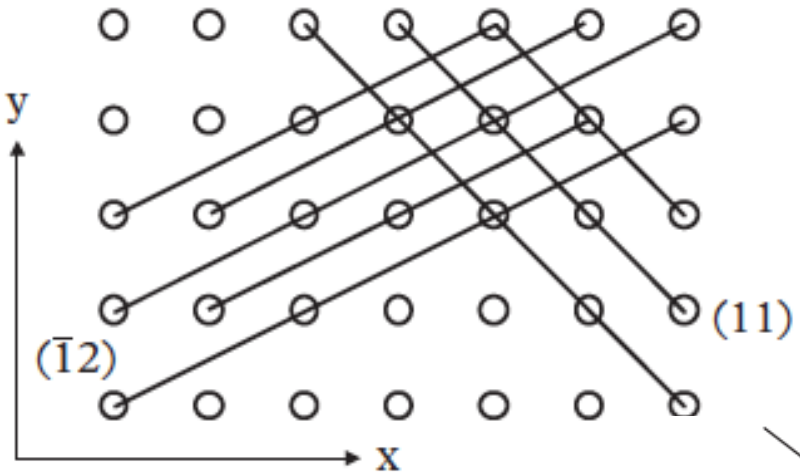
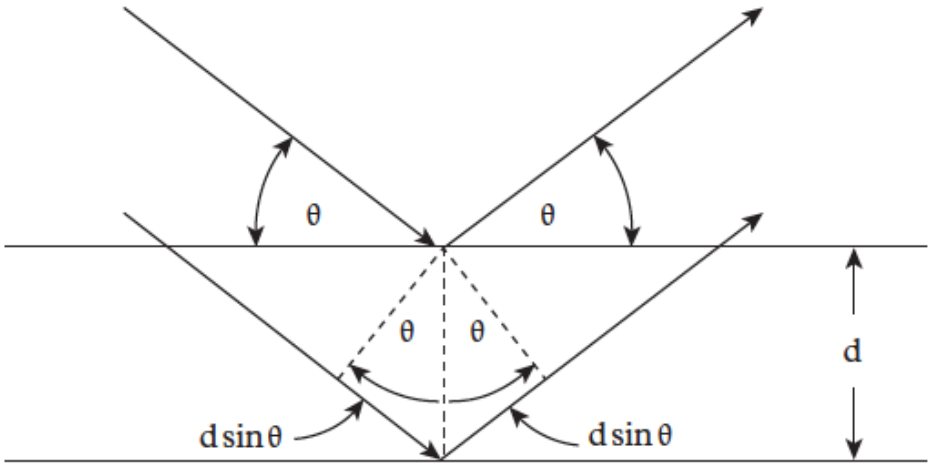
Difração de Raios-X
A Rede Recíproca



Lei de Bragg

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



Equações de Laue

A lei de Bragg fornece uma visualização simples da difração de raios-X em cristais, mas fornece uma explicação muito simplificada do processo de difração. Não é claro porque uma successão de planos atômicos se comportam como uma coleção de “espelhos” fracamente refletores.

Claramente precisamos de um enfoque mais fundamental para entender o processo de espalhamento. Inicialmente vamos examinar o espalhamento de um feixe de de raios-X por um único átomo.

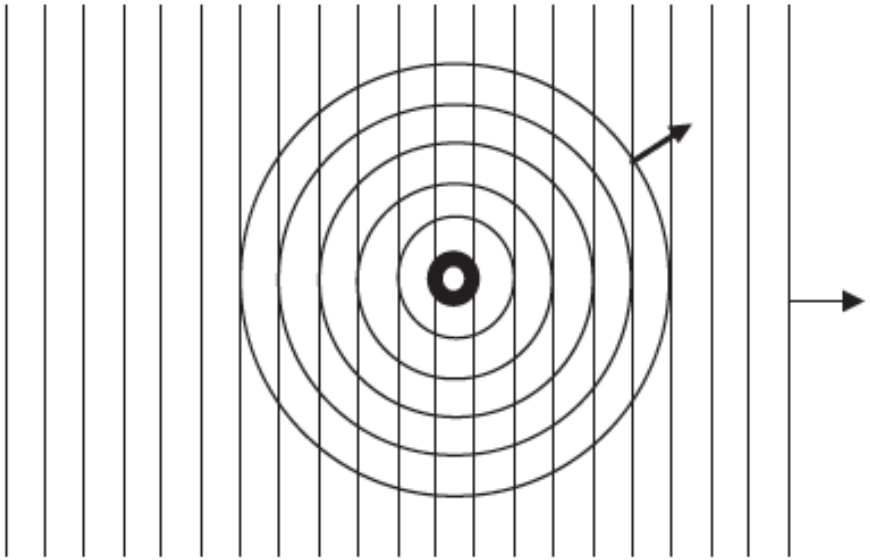
Equações de Laue

O Campo elétrico da onda incidente faz com que os elétrons acelerem, o que faz com que os elétrons irradiem uma onda esférica.

$$\phi(\mathbf{r}) = Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \phi_s(\mathbf{r}).$$

sendo que,

$$\phi_s(\mathbf{r}) = Af(\theta, \varphi)\frac{e^{ikr}}{r};$$



Equações de Laue

Espalhamento por uma coleção de átomos em um cristal cujas posições são dadas por:

$$\mathbf{R_n} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$$

A amplitude total espalhada é:

$$\phi(\mathbf{r})_s^{total} = \sum_{R_n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R_n}}\,\phi_s(\mathbf{r}-\mathbf{R_n})$$

$$= A\sum_{R_n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R_n}}\frac{f(\hat{\mathbf{k}}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{R_n}|}e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{R_n}|};$$

$\hat{\mathbf{k}}'$ versor na direção de espalhamento (θ, φ)

$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R_n}}$ é uma fase adicional da onda incidente relativa a origem $\mathbf{R_n} = 0$

Equações de Laue

Vamos considerar que nosso ponto de obrservação $\mathbf{r}$ está muito distante do cristal de forma que:

$$|\mathbf{r}| \gg |\mathbf{R_n}|$$

Portanto, podemos escrever

$$\begin{aligned} |\mathbf{r} - \mathbf{R_n}| &= \sqrt{r^2 - 2\mathbf{R_n} \cdot \mathbf{r} + R_n^2} \\ &\cong r\left(1 - \frac{\mathbf{R_n} \cdot \mathbf{r}}{r^2}\right) \\ &= r - \hat{\mathbf{k}}' \cdot \mathbf{R_n} = r - \frac{\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R_n}}{k} \end{aligned}$$

onde introduzimos o vetor $\mathbf{k}' = k\mathbf{n} = (2\pi/\lambda)\mathbf{n}$

sendo $\mathbf{n}$ um vetor unitário na direção de observação $\mathbf{r}$.

Equações de Laue

O segundo termo da equação

$$|\mathbf{r}-\mathbf{R_n}| \cong r - \frac{\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R_n}}{k}$$

pode ser desprezado no denominador de

$$\phi(\mathbf{r})_s^{tot} = A \sum_{R_n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R_n}} \frac{f(\hat{\mathbf{k}}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{R_n}|} e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{R_n}|}$$

mas deve ser mantido no expoente, uma vez que $\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R_n}$

é da mesma ordem ou maior que $2\pi\ d/\lambda$

onde d é o espaçamento interatômico

Equações de Laue

Uma vez que em experimentos de difração $d \sim \lambda$

a fase dos termos com diferente $\mathbf{R_n}$ varia muito rapidamente, um efeito que deve ser levado em conta no cálculo da amplitude total de espalhamento

Podemos então reescrever a expressão para a amplitude total de espalhamento

$$\phi_s^{total} = \frac{A}{r} e^{ikr} f(\hat{k}') \sum_{R_n} e^{i(k-k')\cdot R_n}$$

Equações de Laue

Para determinar a amplitude de esplhamento total é preciso examinar o comportamento do termo

$$\sum_{\mathbf{R_n}} e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{R_n}}$$

onde $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$

Como $\mathbf{R_n} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$, podemos escrever a soma acima em termos de

$$F(N_1, N_2, N_3) = \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{-in_1\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{-in_2\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{b}} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{-in_3\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{c}},$$

onde N_i é o número de átomos ao longo dos eixos principais do cristal. De forma que o número total de átomos do cristal é $N = N_1N_2N_3$

Equações de Laue

Se definimos

$$x = \exp[-i\Delta k' \cdot a]$$

então a soma toma a forma de uma série geométrica

$$\sum_{n=0}^{N-1} x^n = \frac{1-x^N}{1-x}$$

Em nosso caso, a soma fica

$$\sum_{n_1=0}^{N-1} e^{-in_1 \Delta k \cdot a} = \frac{1 - e^{-iN_1 \Delta k \cdot a}}{1 - e^{-i\Delta k \cdot a}}.$$

Equações de Laue

Uma vez que a intensidade espalhada é o módulo quadrado da amplitude da onda, isso envolve o fator,

$$\left|\frac{1-e^{iN_1\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}}}{1-e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}}}\right|^2 = \frac{\sin^2\left[\frac{1}{2}N_1\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}\right]}{\sin^2\left[\frac{1}{2}\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}\right]}.$$

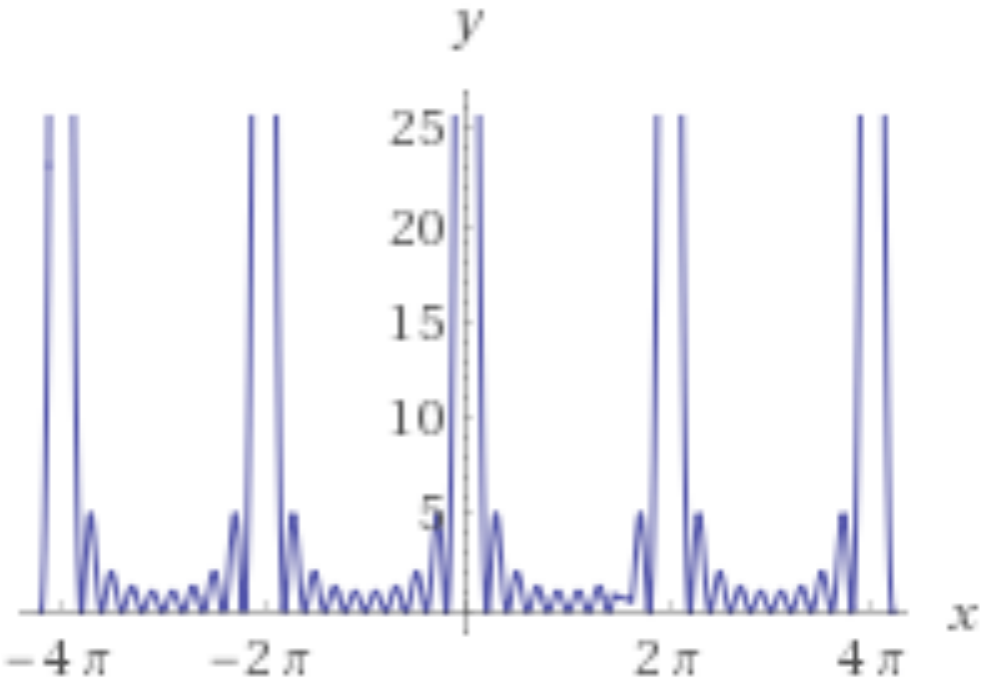
Esta expressão, que também ocorre na óptica na teoria de redes de difração, tem:

1) um máximo que assume o valor de N_1^2 quando $\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a} = 2\pi m_1$ sendo m_1 um inteiro

2) vai a zero quando $N_1\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a} = 2\pi(N_1 m_1 + 1)$

A figura abaixo ilustra o comportamento da função que modula a intensidade da onda espalhada para o caso em que $N = 10$

$$\frac{\operatorname{sen}^2\left[\frac{1}{2}10x\right]}{\operatorname{sen}^2\left[\frac{1}{2}x\right]}$$



(x from −13.2 to 13.2)

Computed by Wolfram|Alpha

Equações de Laue

A mudança em $\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}$ necessária para passar do máximo para zero é então $2\pi/N_1$

Para um sólido com 1 cm de lado onde $N_1 \sim 10^7$ esta mudança é muito pequena, i. e., os picos são muito agudos.

O máximo global ocorre quando todas as três somas são máximas. Isto leva às três condições

$$\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a} = 2\pi m_1; \qquad \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{b} = 2\pi m_2; \qquad \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{c} = 2\pi m_3;$$

onde m_1, m_2 e m_3 são inteiros. Estas são as equações de Laue. Para interpretar essas equações é conveniente introduzir o conceito chamado rede recíproca

A Rede Recíproca

A rede recíproca é definida por três vetores de base,

$(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)$

que estão relacionados com os vetores de base usuais por

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})},$$

$$\mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})};$$

onde o fator 2π é incluído por conveniência

A Rede Recíproca

Dessas definições segue imediatamente a tabela de multiplicação

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 2\pi \qquad \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = 0 \qquad \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = 0$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = 0 \qquad \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 2\pi \qquad \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = 0 \qquad \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = 0 \qquad \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 2\pi$$

Como foi feito no caso da rede no espaço real (rede direta), podemos definir o ponto $\mathbf{K}$ na rede recíproca, de forma análoga ao que foi feito para o vetor $\mathbf{R}$ da rede no espaço real

$$\mathbf{K} = m_1\mathbf{a}^* + m_2\mathbf{b}^* + m_3\mathbf{c}^*,$$

onde novamente m_1, m_2 e m_3 são inteiros

A Rede Recíproca

Lembrando da definição de $\mathbf{R}$

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c},$$

O produto escalar entre o vetor da rede direta e o da rede recíproca é dado por

$$\begin{aligned}\mathbf{R}\cdot\mathbf{K} &= (n_1m_1 + n_2m_2 + n_3m_3)2\pi \\ &= (\text{integer}) \times 2\pi.\end{aligned}$$

onde o produto escalar aqui tem a sua definição usual

$$\mathbf{A}\cdot\mathbf{B} = A_xB_x + A_yB_y + A_zB_z$$

A Rede Recíproca

Uma das conveniências da rede recíproca vem da representação de grandezas que são períodicas em cristais, como por exemplo a densidade eletrônica. Essas grandezas podem ser representadas por séries de Fourier em 3 dimensões e devem ser estritamente periódicas pela operação $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}$

A expansão da forma

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{m_1, m_2, m_3} \rho_{m_1 m_2 m_3} e^{i(m_1 \mathbf{a}^* + m_2 \mathbf{b}^* + m_3 \mathbf{c}^*)\cdot \mathbf{r}}$$

$$= \sum_{K} \rho_K e^{iK\cdot \mathbf{r}}$$

satisfaz todos os requisitos necessários e $\rho_{\mathbf{K}}$ são os coeficientes de Fourier da expansão

A Rede Recíproca

Em particular,

$$e^{iK\cdot(r+R)} = e^{(iK\cdot r+2\pi n)} = e^{iK\cdot r}$$

pois como foi visto anteriormente

$$n = m_1 n_1 + m_2 n_2 + m_3 n_3$$

sendo n também um número inteiro

Desta forma, todos os termos da expansão em série de Fourier da densidade eletrônica são periódicos por uma transformação ou operação de translação na rede

A Rede Recíproca

Uma outra conveniência da rede recíproca é que as equações de Laue podem ser reescritas como

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{K},$$

ou seja, a mudança no vetor de onda $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$

deve ser igual a um vetor da rede recíproca $\mathbf{K}$

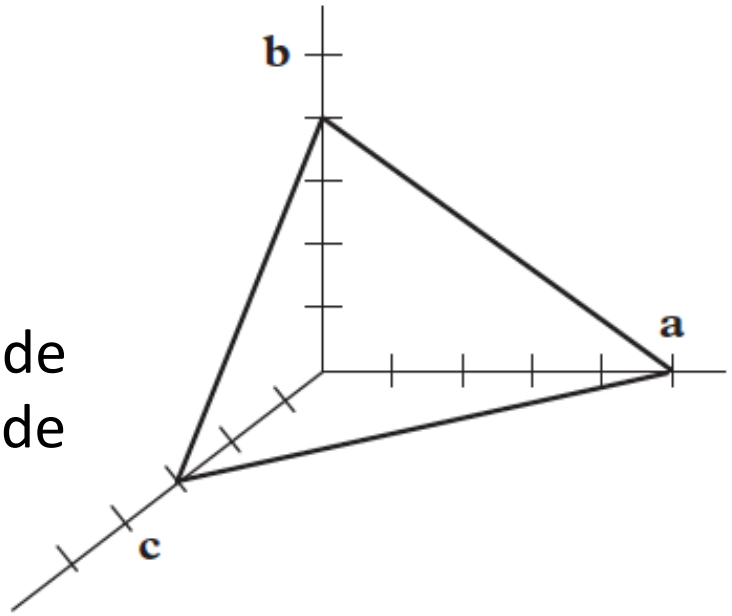
Esta condição de espalhamento é válida para raios-X, neutrons e elétrons

A Rede Recíproca

Um vetor da rede recíproca

$$K(m_1,m_2,m_3)$$

é perpendicular ao plano da rede direta com os mesmos índices de Miller



Consideremos o plano que intercepta os eixos primitivos $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ da forma $n_1\mathbf{a}, n_2\mathbf{b}, n_3\mathbf{c}$

No caso da figura, temos o plano $(5, 4, 3)$

A Rede Recíproca

Quaisquer dois vetores nesse plano definem univocamente o plano.
Podemos facilmente construir 3 desses vetores

$$n_1\mathbf{a} - n_2\mathbf{b},\ n_2\mathbf{b} - n_3\mathbf{c}$$

e $$n_3\mathbf{c} - n_1\mathbf{a}$$

que formam a base do tetraedro irregular criado pela intersecção do plano da rede com os 3 eixos principais

Portanto, se $\mathbf{K}$ for perpendicular ao plano, o seu produto com qualquer um dos 3 vetores acima será nulo

A Rede Recíproca

Teremos então as relações

$$n_1 m_1 - n_2 m_2 = 0; \qquad n_2 m_2 - n_3 m_3 = 0;$$

e

$$n_3 m_3 - n_1 m_1 = 0.$$

que são satisfeitas por

$$m_1 = \frac{1}{n_1}, \; m_2 = \frac{1}{n_2}, \; \text{and } m_3 = \frac{1}{n_3}.$$

Desta forma, a menos de um inteiro comum que reduz

$$m_1, \; m_2, \; m_3$$

ao conjunto dos menores inteiros, essa é a definição dos índices de Miller e o vetor da rede recíproca é perpendicular ao plano

A Rede Recíproca

Conexão entre as equações de Laue e a equação de Bragg

Pelo que foi visto anteriormente, podemos escrever a equação de um plano da rede como

$$\hat{\mathbf{K}}(m_1, m_2, m_3) \cdot \mathbf{r} = d(n_1, n_2, n_3),$$

onde $\hat{\mathbf{K}} \equiv \mathbf{K}/|\mathbf{K}|$ é um versor na direção de $\mathbf{K}$

$d(n_1, n_2, n_3)$ é a distância da origem ao plano que intercepta os eixos principais em n_1, n_2, n_3

Calculando a expressão acima tomando $\mathbf{r}$ como sendo os vetores $n_1\mathbf{a}, n_2\mathbf{b}, n_3\mathbf{c}$ temos

A Rede Recíproca

$$2\pi\, m_1 n_1 = |K(m_1,m_2,m_3)|\, d(n_1,n_2,n_3);$$

$$2\pi\, m_2 n_2 = |K(m_1,m_2,m_3)|\, d(n_1,n_2,n_3);$$

$$2\pi\, m_3 n_3 = |K(m_1,m_2,m_3)|\, d(n_1,n_2,n_3);$$

ou seja, os produtos $m_i n_i$ são iguais entre si. Portanto, $N = m_i n_i$.

Se N for o menor inteiro possível, então essa condição é a definição dos índices de Miller m_1, m_2, m_3 do plano da rede definido por n_1, n_2, n_3

A Rede Recíproca

Qual é o plano paralelo ao plano (n_1, n_2, n_3) com a menor distância possível à origem? Esse plano irá interceptar os eixos principais em

$$\frac{n_1}{N}, \frac{n_2}{N}, \frac{n_3}{N}$$

Assim temos,

$$|\mathbf{K}(m_1,m_2,m_3)|\ d_{min} = 2\pi$$

onde

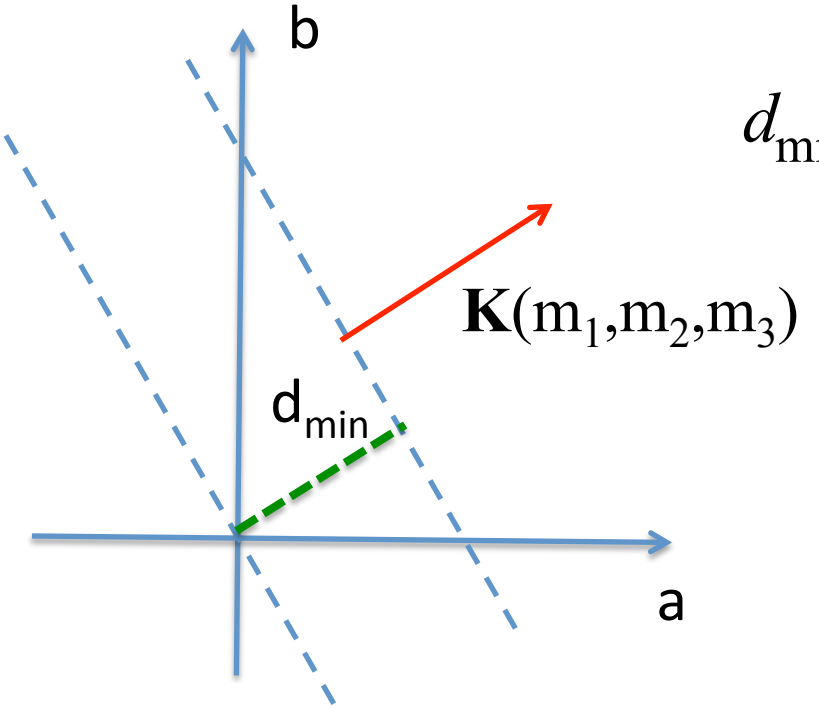
$$d\left(\frac{n_1}{N}, \frac{n_2}{N}, \frac{n_3}{N}\right) = d_{min}$$

pois $N = m_i n_i$

Desta forma m_1, m_2, m_3 são os índices de Miller de um conjunto de planos da rede

A Rede Recíproca

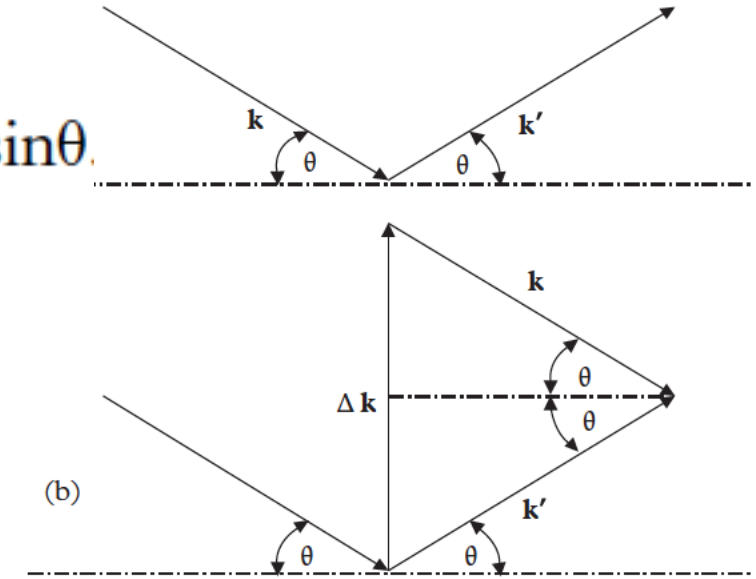
Como sempre há um plano paralelo ao plano (n_1,n_2,n_3) que passa pela origem, então a menor distância entre os planos paralelos ao plano (n_1,n_2,n_3) será:



$$d_{\min} = \frac{2\pi}{\left|\mathbf{K}\left(m_1,m_2,m_3\right)\right|}$$

Equações de Laue e a Lei de Bragg

A figura abaixo mostra o processo de reflexão de Bragg em termos dos vetores de onda associados



Da figura (b) temos que $|\Delta \mathbf{k}| = 2k\sin\theta$

Como já visto, $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{K}$

Mas, $\mathbf{K} = 2\pi/d_{min}$ e $k = 2\pi/\lambda$

Desta forma $\lambda = 2d_{min}\sin\theta.$

Como múltiplos do menor vetor da rede recíproca que define os índices de Miller teremos $n\lambda = 2d\ \sin\theta$ que é a Lei de Bragg

Construção de Ewald

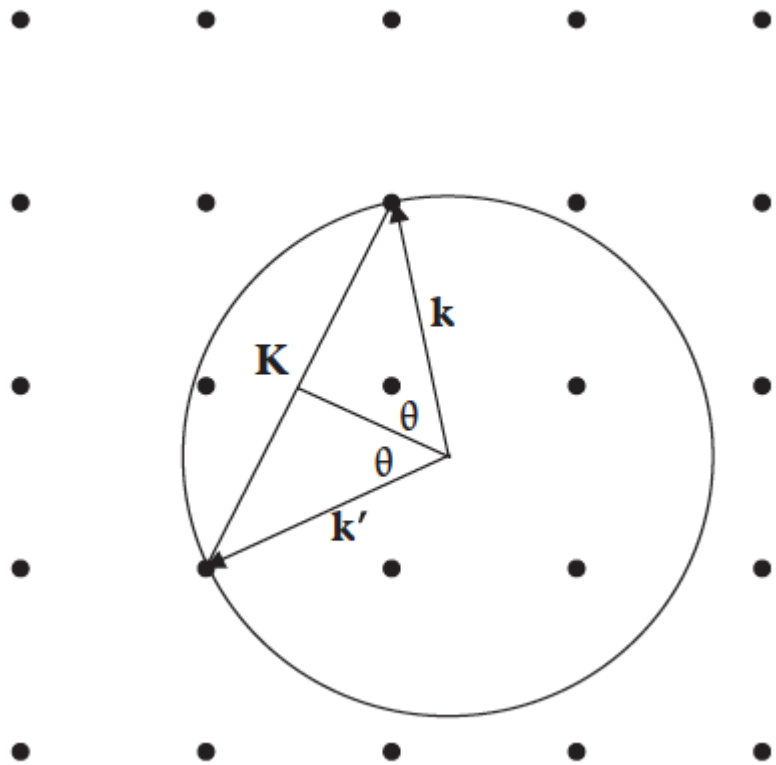
$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{K}$ ou $\mathbf{k}' = \mathbf{K} + \mathbf{k}$

Como $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$

Então $|\mathbf{k}| = \text{const.}$

define uma esfera de raio $|\mathbf{k}|$

no espaço recíproco



A difração irá ocorrer quando a esfera de raio $|\mathbf{k}|$

tiver $\mathbf{K}$ como uma corda como mostrado na figura

Zona de Brillouin

As condições de Laue: $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}.$

Quadrando a equação e notando que $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$

temos

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{K} = -K^2$$

ou

$$\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{K}} = -\frac{|\mathbf{K}|}{2}.$$

Qual é o menor vetor $\mathbf{k}$ que satisfaz a equação acima?

É o vetor antiparalelo ao vetor $\mathbf{K}$ de módulo $k_{min} = \frac{|\mathbf{K}|}{2}$

i.e., o vetor tem o módulo igual a metade do vetor da rede recíproca.

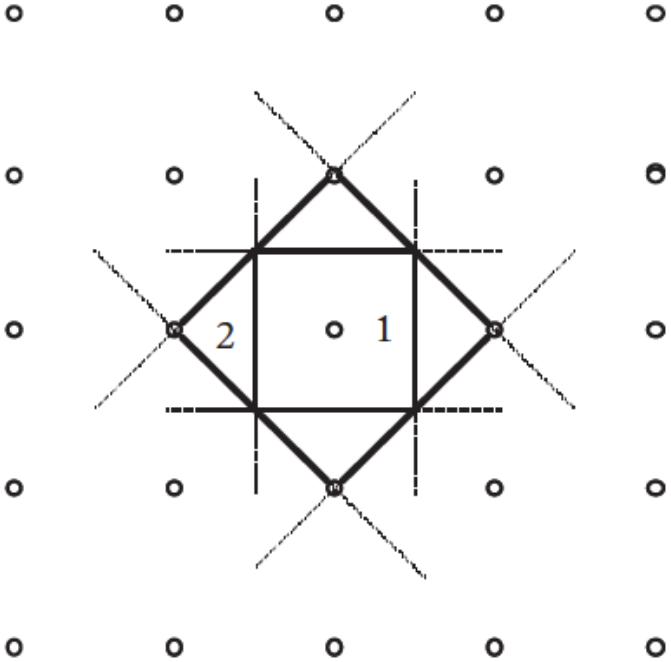
Portanto, qualquer vetor que está no plano que corta ao meio e é perpendicular a um vetor da rede recíproca será difratado

Zona de Brillouin

A intersecção desses planos formam um poliedro conhecido como zona de Brillouin (ZB).

Regras para a construção de ZB's

1. Escolha um ponto arbitrário da rede recíproca como origem
2. Determine os vetores da rede recíproca que conectam a origem aos primeiros vizinhos
3. Seccione ao meio esses vetores por planos normais aos vetores
4. Começando pelos vetores da rede recíproca de menor módulo determine o poliedro de menor volume, 1ª ZB
5. Com os vetores restantes obtenha o poliedro com o segundo menor volume, 2ª ZB, etc



1ª e 2ª zonas de Brillouin de uma rede quadrada

Fator de Estrutura Geométrico

- Até aqui consideramos cristais com apenas um átomo por ponto na rede de Bravais
- É simples incluir o caso de cristais com uma base contendo vários átomos
- Nas somas vistas anteriormente devemos, para cada ponto da rede direta $\mathbf{R}_n$, somar também sobre todos os átomos

Posição do j-ésimo átomo na célula unitária

$$\mathbf{r}_j = r_{ja}\mathbf{a} + r_{jb}\mathbf{b} + r_{jc}\mathbf{c}$$

teremos então

$$F = \sum_{R_n} e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \sum_j f_j\, e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j}$$

Fator de Estrutura Geométrico

A soma sobre todos os átomos na célula unitária é chamada de fator de estrutura geométrico ou fator de estrutura

$$S(m_1, m_2, m_3) = \sum_{j=1}^{\substack{\text{all atoms} \\ \text{in unit cell}}} f_j(\Delta \mathbf{k}(m_1, m_2, m_3))\, e^{-i\Delta \mathbf{k}(m_1,m_2,m_3)\cdot \mathbf{r}_j}$$

$f_j(\Delta \mathbf{k}(m_1, m_2, m_3))$ é o fator de espalhamento atômico

Note que o fator de estrutura pode fazer a intensidade de difração se anular para combinações especiais de m_1, m_2, m_3 em um cristal contendo uma base.

Um exemplo bem conhecido é a estrutura BCC onde $S(m_1, m_2, m_3) = 0$ se $m_1+m_2+m_3 =$ inteiro ímpar

Fator de Espalhamento Atômico

Como já visto, os elétrons nos átomos são os responsáveis pelo espalhamento dos Raios-X.
A radiação de dipolo emitida é proporcional à aceleração do elétron, que pode ser calculada pelo modelo clássico de Lorentz.

No limite em que os elétrons estão fortemente ligados

$$(\omega_0 \gg \omega)$$

A aceleração é dada por

$$\ddot{\mathbf{r}} = \frac{|e|}{m} \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \mathbf{E}$$

No enfoque semi-clássico, em um átomo com muitos elétrons, teríamos uma frequência, ω_{0i} ,para cada um dos elétrons.

Fator de Espalhamento Atômico

No caso em que $\omega \gg \omega_0$ (elétrons livres)

$$\ddot{\mathbf{r}} = -\frac{|e|}{m}\mathbf{E}$$

Do ponto de vista da mecânica quântica o poder de espalhamento de um átomo depende da densidade eletrônica dada por

$$n(\mathbf{r}) = \int d^3r_2 \ldots d^3r_N \, |\psi(\mathbf{r}_1 \ldots \mathbf{r}_n)|^2$$

Fator de Espalhamento Atômico

Considerando que cada elemento de volume do átomo irradia com uma amplitude que é proporcional a $n(\mathbf{r})$ e que a fase é governada por sua posição no átomo. A amplitude de espalhamento (fator de espalhamento atômico) envolve uma soma (integral) sobre todos os elementos de volume. Considerando $n(\mathbf{r})$ esférica temos

Fator de Espalhamento Atômico

$$f(\Delta \mathbf{k}) = f_0 \int d^3r\, n(\mathbf{r}) e^{-i\Delta \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

$$= f_0 \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi n(r) e^{-ir\Delta k \cos\theta}$$

$$= 2\pi f_0 \int_0^{\infty} r^2 n(r) dr \frac{e^{ir\Delta k} - e^{-ir\Delta k}}{ir\Delta k}$$

$$= 4\pi f_0 \int_0^{\infty} n(r) \frac{\sin \Delta kr}{\Delta kr} r^2 dr,$$

onde f_0 é uma constante