

Introdução à Física do Estado Sólido

Lucy V. C. Assali

2018

Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

As informações a respeito da estrutura cristalina e da distribuição eletrônica nos sólidos são obtidas através da difração de partículas (ondas de DeBroglie) e de ondas eletromagnéticas (fótons). A difração de ondas por um arranjo periódico de átomos (sólido), para determinação da estrutura cristalina, foi primeiramente sugerida por von Laue, em 1912.

Como em um sólido as distâncias entre átomos são $\approx 1 \text{ \AA}$, ondas que tenham aproximadamente esse valor de comprimento de onda são necessárias para explorar sua estrutura (o cristal atua como uma rede de difração). Ondas com comprimentos de onda muito maiores levariam a uma perda de detalhes e muito menores dificultariam a detecção, pois necessitam de ângulos muito pequenos.

Existem três tipos de ondas que podem ser utilizadas com o objetivo de estudar a estrutura cristalina de um sólido: nêutrons, elétrons e raios-X.

Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

1. Difração de Nêutrons

A energia de um nêutron está relacionada com seu comprimento de onda de DeBroglie:

$$E = \frac{p^2}{2 M_n} \quad \text{e} \quad \lambda = \frac{h}{p} \implies \boxed{\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 E M_n}}}$$

$$M_n = 1,675 \times 10^{-27} \text{ kg}, \quad h = 6,63 \times 10^{-31} \text{ J} \cdot \text{s}, \quad 1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\boxed{\lambda(\text{\AA}) \cong \frac{0,28}{\sqrt{E(\text{eV})}}} \quad \text{Para } \lambda \sim 1 \text{ \AA} \implies \boxed{E \approx 0,08 \text{ eV}}$$

Nêutrons com essa energia são obtidos em reatores. Como eles são partículas neutras, sua principal interação é com os núcleos dos átomos do cristal. Eles são usados para obter informações quando o sólido é formado por átomos leves (H ao N), sendo importantes nos estudos de sólidos orgânicos. Além disso, como eles têm momento magnético $\neq 0$, eles também são utilizados no estudo de cristais magnéticos.

Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

2. Difração de Elétrons

A energia de um elétron também está relacionada com seu comprimento de onda de DeBroglie e como a massa do elétron é $m_e = 0,911 \times 10^{-31}$ kg, então

$$\lambda(\text{\AA}) \cong \frac{12}{\sqrt{E(\text{eV})}}$$

$$\text{Para } \lambda \sim 1 \text{\AA} \implies E \approx 140 \text{ eV}$$

Um feixe de elétrons com essa energia interage fortemente com os elétrons do sólido, penetrando muito pouco neles. Assim, a difração de elétrons é muito boa e utilizada para caracterização de superfícies. Para que um feixe de elétrons penetre no cristal (≥ 100 distâncias atômicas) é necessário que sua energia seja da ordem de 50×10^3 eV. O comprimento de onda desses elétrons altamente energéticos é tão pequeno que só para ângulos muito pequenos se obtém o padrão de difração (dificuldades experimentais muito grandes). Para o estudo de superfícies usa-se difração de elétrons de baixa energia (LEED = *low energy electron diffraction*).

Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

3. Difração de Raios-X

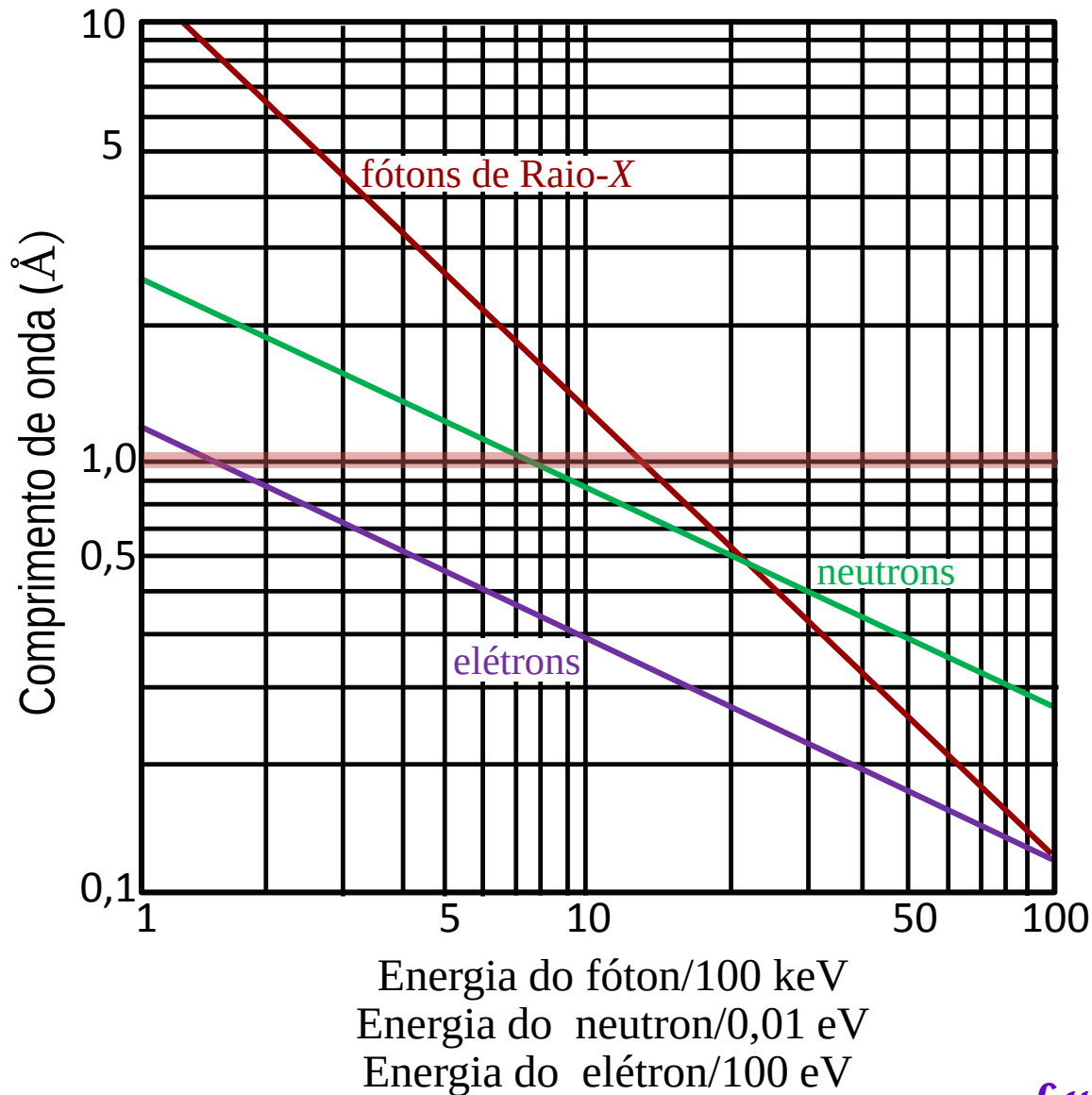
Raios-X são ondas eletromagnéticas (fótons) de alta frequência e $E = \frac{hc}{\lambda}$

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m/s} \implies \lambda(\text{\AA}) = \frac{12,4}{E(\text{keV})}$$

$$\text{Para } \lambda \sim 1 \text{\AA} \implies E \approx 10 - 50 \text{ keV}$$

Radiação com essa energia tem um poder de penetração grande, tornando-a muito utilizada no estudo de estruturas tridimensionais. A interação entre os raios-X e o cristal se dá através da interação da onda eletromagnética e os elétrons dos átomos que compõem a estrutura cristalina.

Comprimento de onda em função da energia das partículas incidentes: fótons, nêutrons e elétrons



Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

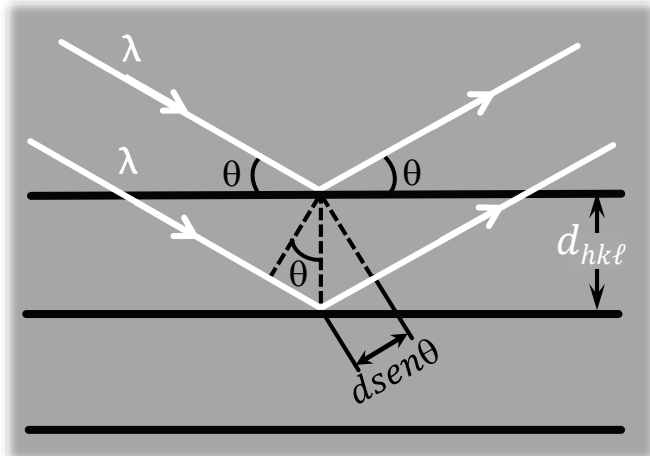
Os raios-X podem ser produzidos em equipamentos de laboratório, tanto pela desaceleração dos elétrons de um alvo metálico quanto pela excitação dos elétrons dos átomos dos alvos, através da incidência de um feixe de elétrons altamente energético em um metal, que é o ânodo do equipamento. O primeiro processo fornece como espectro uma banda larga e contínua e o segundo uma série de linhas estreitas. Por exemplo, se o alvo é de Cu, ele apresenta um duplete bastante estreito (K_{α}) com valores de λ de 1,54056 Å e 1,54439 Å e outra linha estreita (K_{β}) em 1,39222 Å. Os valores de λ dependem do metal alvo, sendo, portanto adequados para serem utilizadas na caracterização das estruturas dos cristais.

Quase todos os cristais que apresentam estruturas cristalinas simples já foram analisados pela técnica de raios-X, desde o início da invenção do método. Hoje em dia ele é muito utilizado para analisar a estrutura e a configuração de cristais orgânicos e novos materiais produzidos em laboratório. A determinação das estruturas passaram a ser grandemente simplificadas pela utilização de programas de computador.

Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

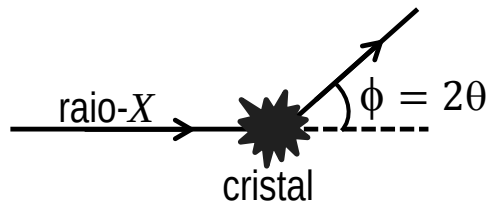
Lei de Bragg

Em 1913, Bragg notou que ao incidir um feixe de raios-X sobre um cristal, picos intensos de radiação eram observados para direções e comprimentos de onda bem definidos. Ele, então, apresentou uma explicação bastante simples para o padrão de difração de raios-X por um cristal. Para isso considerou as condições que devem ser satisfeitas para que um máximo de difração, proveniente do espalhamento coerente de um feixe de radiação, por um cristal, possa ser observado. Para ele, a interação entre o feixe incidente e o cristal poderia ser vista como uma “reflexão especular” da onda incidente, pelo conjunto de planos paralelos de átomos que compõe o cristal. Assim, a condição de interferência construtiva é obtida impondo-se que a diferença de caminho percorrido pelas ondas “refletidas”, pelos planos sucessivos, seja igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Assim, a condição de Bragg se escreve:



$$2 d_{hkl} \sin \theta = m \lambda \quad \text{com } m = \text{inteiro}$$

Lei de Bragg

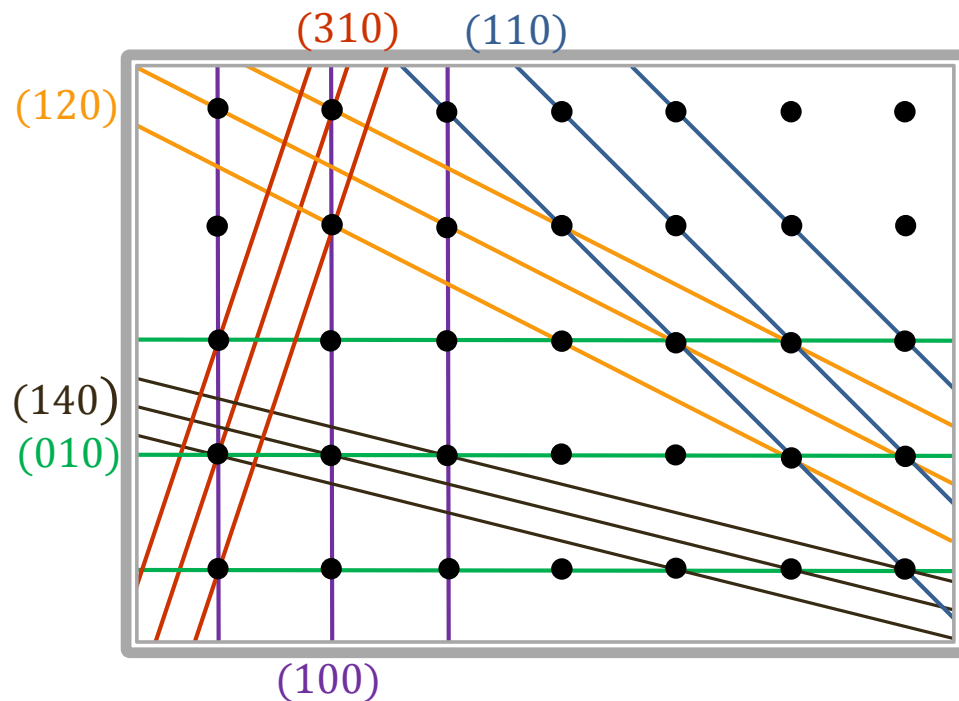


Note que a grandeza observável é o ângulo de difração ϕ

Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

Lei de Bragg

Para um dado λ incidente, somente certos valores de θ é que serão refletidos, por todos os planos (hkl) , fornecendo um feixe refletido de alta intensidade. Se os planos fossem refletores perfeitos, só o primeiro plano do conjunto seria responsável pela reflexão, podendo acontecer para quaisquer λ e θ . Entretanto, cada plano reflete de 10^{-3} a 10^{-5} da radiação incidente, tal que 10^3 a 10^5 planos podem contribuir para a formação do feixe de Bragg refletido. Como vimos, cada família de planos $\{hkl\}$ tem uma separação d_{hkl} . A distância d entre dois planos paralelos consecutivos tende a diminuir à medida que os índices aumentam. Portanto, índices de reflexão elevados necessitam de comprimentos de onda mais curtos.



$$d_{100} = a$$

$$d_{120} = 0,45a$$

$$d_{010} = a$$

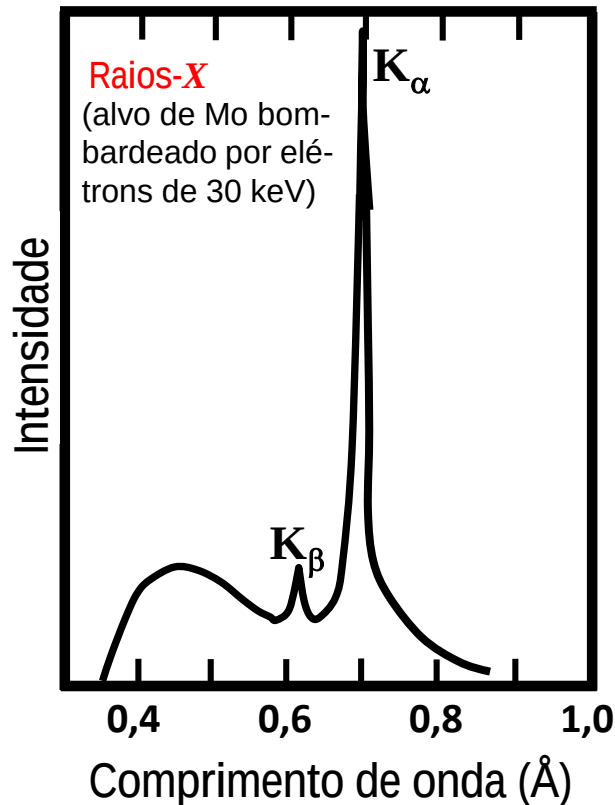
$$d_{310} = 0,32a$$

$$d_{110} = 0,71a$$

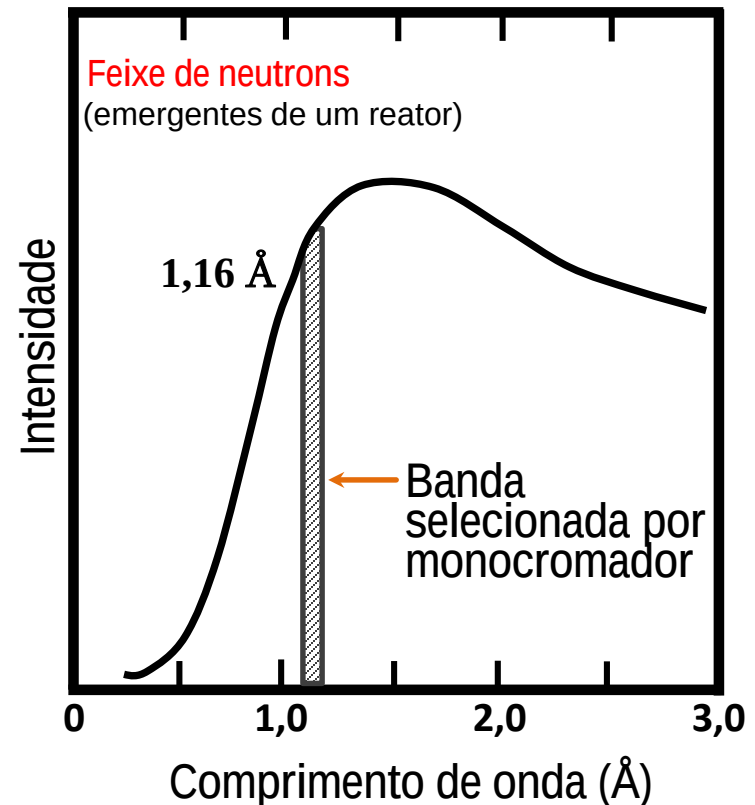
$$d_{140} = 0,26a$$

Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

Distribuição de intensidades das radiações provenientes de um alvo de Mo. Os raios-X apresentam linhas estreitas e uma banda contínua, sendo que as linhas estreitas formam um duplete (K_α) com valores de λ de 0,70930 Å e 0,71359 Å e outra linha estreita (K_β) em 0,63229 Å.

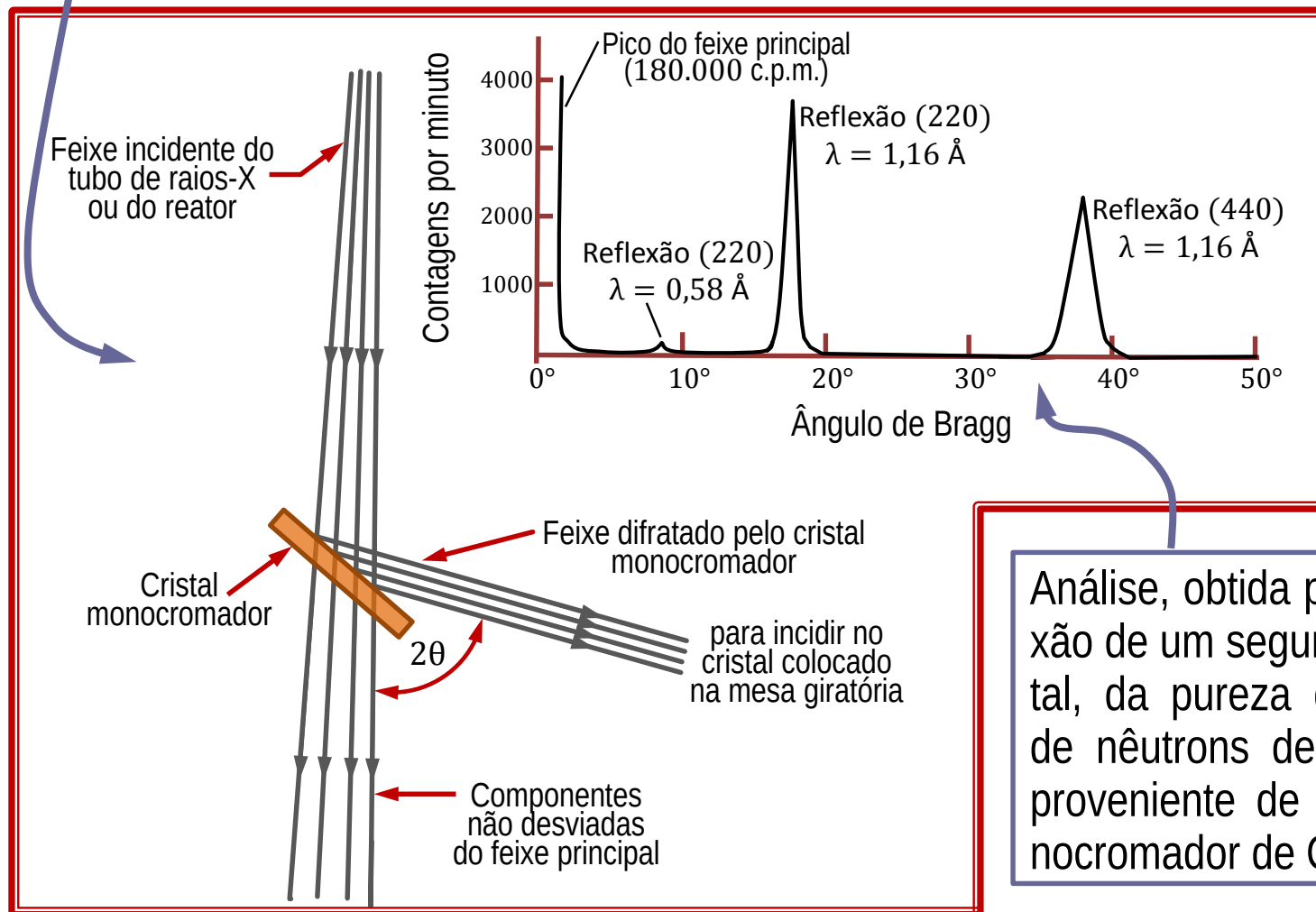


Distribuição de intensidades das radiações para um feixe incidente de nêutrons proveniente de um reator nuclear. A distribuição hachurada representa a região de intensidades para o caso de o feixe ter sido refletido por um cristal monocromador.



Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

Esquema de um monocromador que, por reflexão de Bragg, seleciona uma faixa estreita de comprimentos de onda de raios-X ou de nêutrons a partir de um feixe incidente com espectro largo.



Análise, obtida por reflexão de um segundo cristal, da pureza do feixe de nêutrons de $1,16 \text{ \AA}$ proveniente de um monocromador de CaF

Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

Lei de Bragg

A Lei de Bragg, apesar da simplicidade e das hipóteses de conteúdo físico pouco transparentes no contexto cristalino, tem a virtude de explicar bastante bem os dados experimentais. Ela é uma consequência da periodicidade da rede e não se refere à composição da base de átomos associada com cada ponto. Veremos que a base determina a intensidade relativa das várias ordens de difração (determinada pelo valor de m), para um dado conjunto de planos. Como na relação de Bragg temos uma dependência entre λ e θ , então somente para certos conjuntos de valores de λ e θ o fenômeno de interferência construtiva deve ocorrer. Assim, todos os métodos experimentais de difração por cristais devem ser elaborados de tal forma que seja possível se obter os padrões de difração. As diferentes maneiras de se variar estes parâmetros determinam e distinguem os três métodos de difração:

Método

Cristal giratório

Pó

von Laue

λ

fixo

fixo

variável

θ

variável

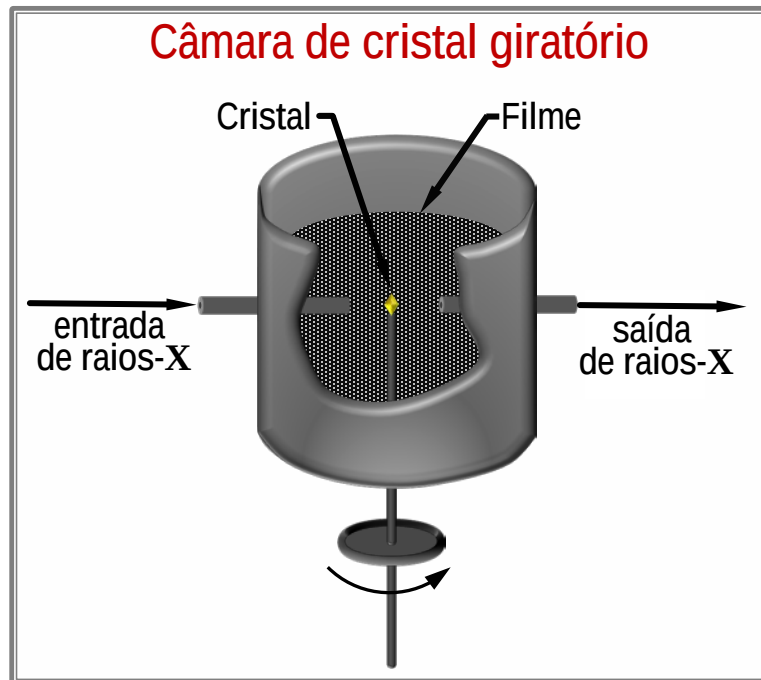
variável

fixo

Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

1. Método do cristal giratório:

O feixe de raios-X é monocromático (um único λ) e o cristal gira em torno de um de seus eixos. A variação do ângulo θ permite a escolha de diferentes planos atômicos apropriados para a reflexão. Um filme é montado num suporte cilíndrico concêntrico com a haste que gira, na extremidade da qual o filme está montado, para receber os feixes refletidos. O feixe é difratado num dado plano cristalino quando, durante a rota-

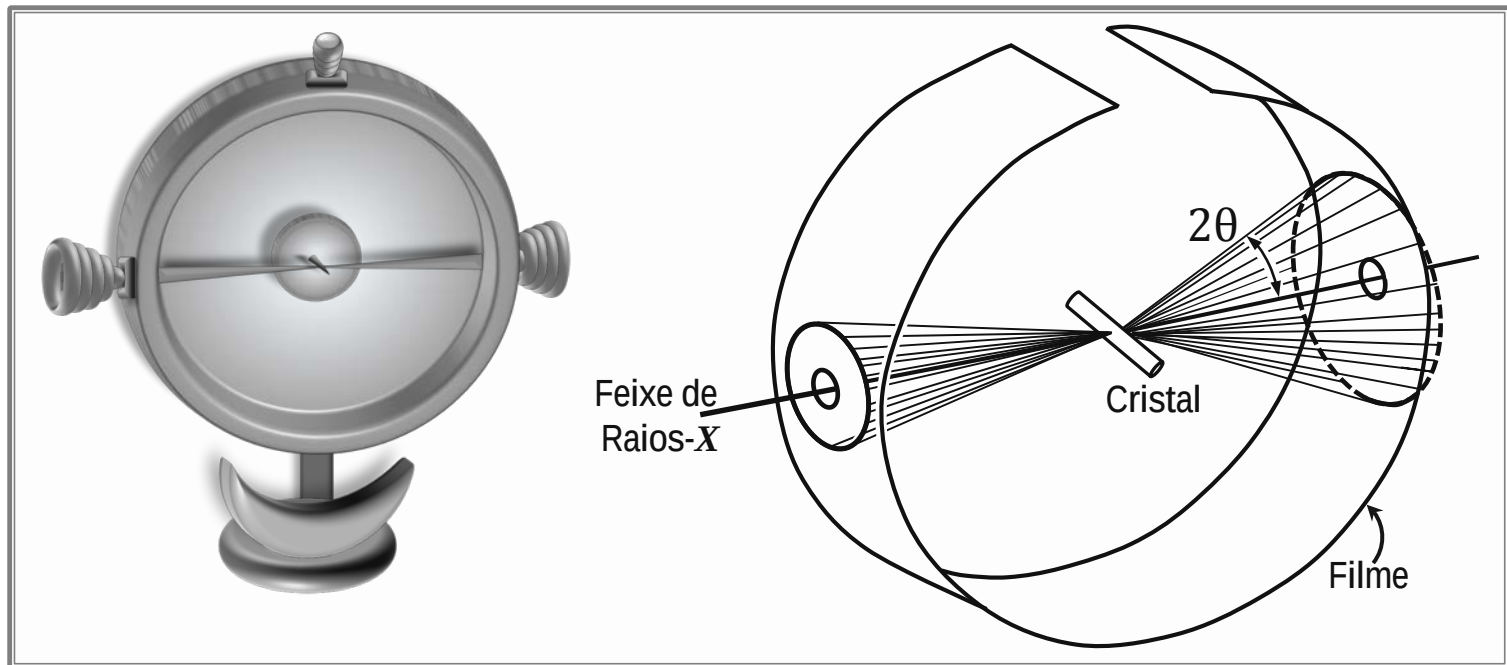


ção, o valor de θ satisfaz a equação de Bragg. Os feixes provenientes de todos os planos paralelos ao eixo vertical de rotação permanecerão no plano horizontal. Este método é muito útil para se determinar estruturas desconhecidas de cristais. Os difratômetros modernos usam contadores de cintilação ou tubos contadores proporcionais para detectar a radiação difratada. Tais métodos permitem obter uma coleção automática de dados que são analisados pela utilização de programas de computador.

Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

2. Método do pó:

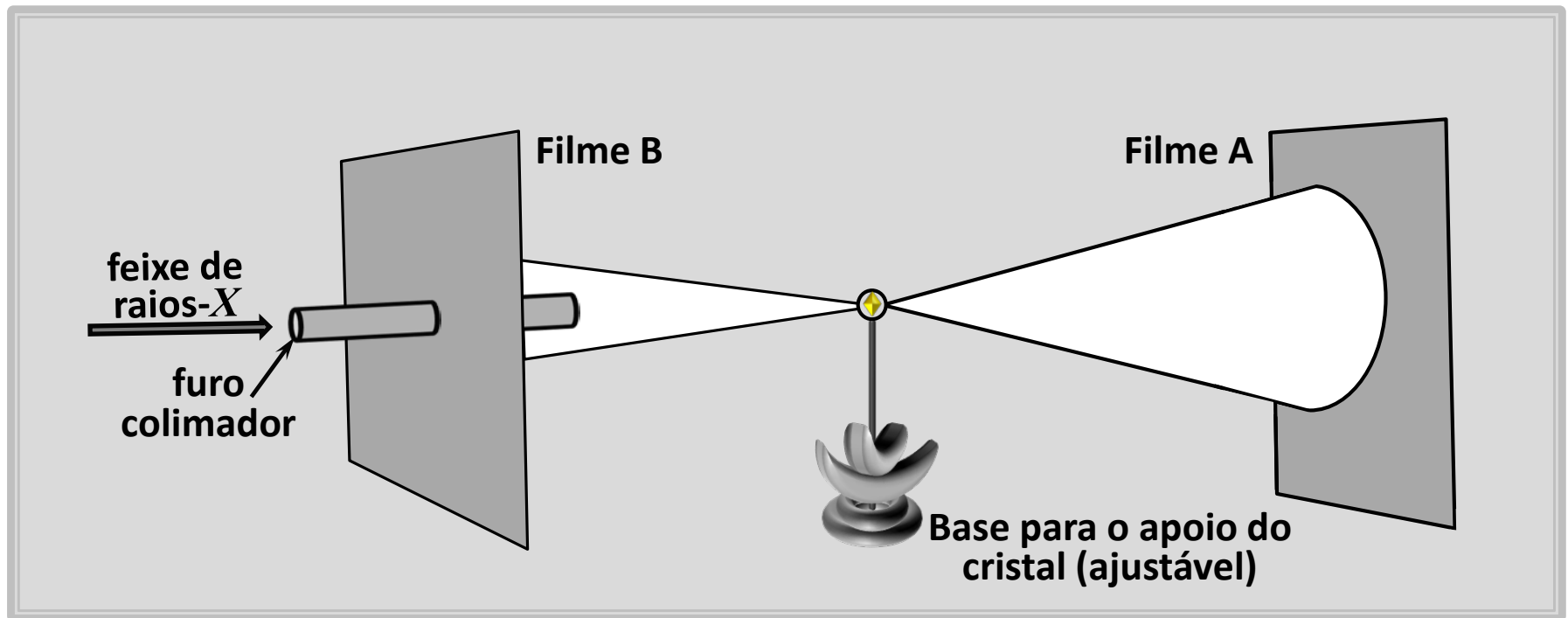
O feixe de raios-X é monocromático (um único λ) e o cristal é moído de forma que se transforma em um pó fino, o qual está contido em um tubo capilar com paredes finas. Cada partícula desse pó é composta por pequenos cristais orientados aleatoriamente com respeito à direção do feixe incidente e, alguns deles estarão em posições cujos ângulos θ satisfarão a lei de Bragg. Todas as reflexões ficarão registradas em um filme que circula a câmara de difração. Os raios difratados deixam a amostra ao longo das geratrizes de cones concêntricos que interceptam o filme em uma série de anéis concêntricos. As geratrizes fazem um ângulo 2θ com a direção do feixe original.



Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

3. Método de von Laue:

Uma amostra do cristal (dimensões lineares ~ 1 mm) permanece estacionária em um feixe de raios-X com espectro contínuo de comprimentos de onda. O cristal seleciona e difrata os valores discretos de λ para os quais o ângulo θ e o espaçamento d satisfaçam a lei de Bragg. Filmes recebem os feixes difratados e a figura de difração consiste de uma série de pontos luminosos e a disposição dos pontos indicará o tipo de simetria que o cristal apresenta



Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

3. Método de von Laue:

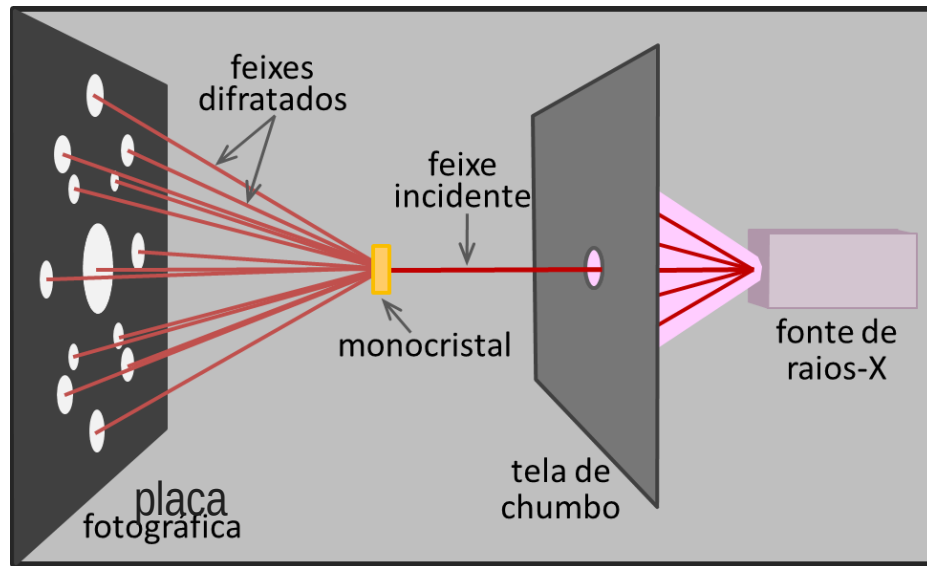
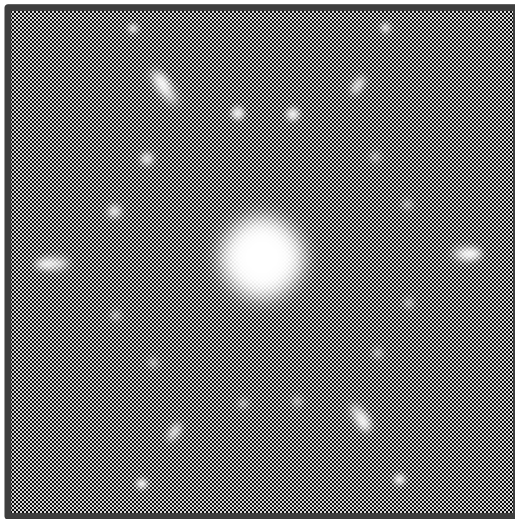
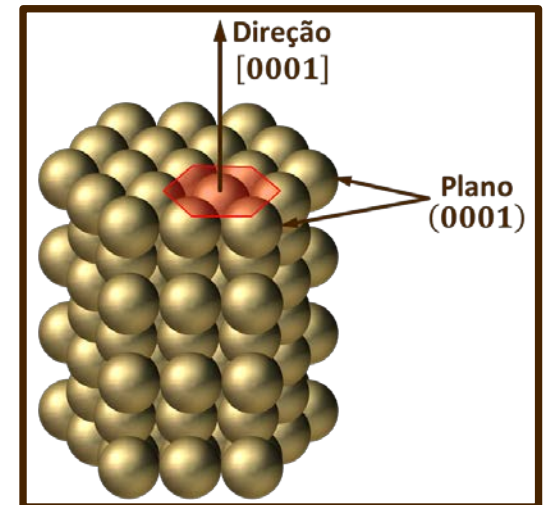


Diagrama esquemático ilustrando como as manchas, isto é, o padrão de difração, são produzidas. A tela de chumbo bloqueia todos os feixes gerados a partir da fonte de raios-X, com exceção de um feixe estreito que viaja em uma única direção. Este feixe incidente é difratado por planos cristalográficos nos monocristais (com diferentes orientações), o que dá origem aos vários feixes difratados que incidem sobre a placa fotográfica.



Fotografia de difração de raios-X, ou fotografia de Laue, para um monocristal de Magnésio. A simetria hexagonal da estrutura hcp do magnésio é indicada pelo padrão de pontos de difração que foi gerado.



Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

Amplitude da onda refratada (espalhada)

Para obtermos a amplitude ou a intensidade das ondas difratadas devemos levar em consideração a composição da base de átomos, ou seja, a intensidade devido a uma certa distribuição de carga dentro da célula, ou melhor, pela distribuição eletrônica dos planos paralelos. No desenvolvimento em série de Fourier da densidade eletrônica do cristal, que deve obedecer $n(\vec{r}) = n(\vec{r} + \vec{\ell})$, temos que

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}, \text{ onde } n_{\vec{G}} = \frac{1}{V} \int n(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} dV$$

volume da célula primitiva

Coeficientes de Fourier da densidade eletrônica $n(\vec{r})$

Determinam as amplitudes das ondas de raios-X refratadas pelo cristal

Os vetores $\vec{G}$ determinam as possíveis reflexões das ondas incidentes no cristal

A figura de difração de um cristal pode ser analisada como uma representação da rede recíproca, que além de desempenhar um papel muito importante no campo da cristalografia, é um conceito utilizado na estrutura eletrônica de bandas, espectro vibracional da rede cristalina e, de fato, em toda física de estado sólido.

Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

Formulação de von Laue

A formulação de von Laue, equivalente à de Bragg, apresenta um conteúdo físico mais transparente. Nesta formulação o cristal é considerado como um conjunto de átomos distribuído em uma rede de Bravais, onde a interação da radiação incidente com os elétrons dos átomos faz com que eles emitam, em todas as direções, radiação de mesmo comprimento de onda que o do feixe incidente (como elétrons livres). Um pico de difração é observado quando, para uma dada direção, as ondas irradiadas pelos elétrons sofrem interferência construtiva.



Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

Formulação de von Laue

Sejam dois átomos da rede, separados por um vetor de translação da rede, como mostra a figura. O feixe da radiação incidente é caracterizado pelo seu vetor de onda $\vec{k} = (2\pi/\lambda) \hat{n}$. Como o comprimento de onda não se altera no espalhamento da radiação, então a radiação espalhada terá $\vec{k}' = (2\pi/\lambda) \hat{n}'$. Queremos saber para que direções $\hat{n}'$ teremos interferência construtiva. Da geometria da figura podemos escrever:

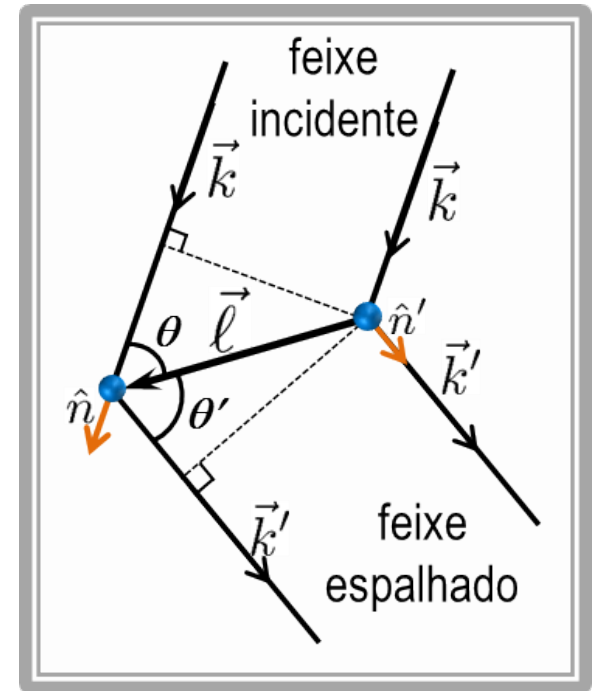
$$\vec{\ell} \cdot \hat{n} = \ell \cos \theta$$

$$\vec{\ell} \cdot \hat{n}' = \ell \cos(\pi - \theta') = -\ell \cos \theta'$$

e a diferença de percurso entre os feixes incidente e espalhado pelos dois átomos é $\ell \cos \theta + \ell \cos \theta'$. Assim, para que a interferência seja construtiva devemos ter:

$$\ell \cos \theta + \ell \cos \theta' = \vec{\ell} \cdot \hat{n} - \vec{\ell} \cdot \hat{n}' = m\lambda$$

$(m = \text{inteiro})$



Obs.: No espalhamento elástico, a energia do fóton é conservada de modo que a frequência do feixe emergente é igual a do feixe incidente e $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$

Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

Formulação de von Laue

Multiplicando a equação, para interferência construtiva, por $2\pi/\lambda$, temos

$$\left\{ \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n} - \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}' \right\} \cdot \vec{\ell} = 2\pi m \quad \longrightarrow \quad \boxed{(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{\ell} = 2\pi m} \quad \text{Condição de von Laue}$$

$\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}'$ é chamado de vetor de espalhamento e é uma medida da variação do vetor de onda durante o espalhamento. A condição de interferência construtiva de von Laue é obedecida quando $\Delta\vec{k} = \vec{G}$, ou seja, o vetor de espalhamento é igual a um vetor de translação da rede recíproca (por comparação com a expressão obtida ao desenvolvermos uma função periódica em série de Fourier: $\vec{G} \cdot \vec{\ell} = 2\pi N$). Devido à periodicidade da rede, essa condição é satisfeita para o cristal.

OBS.: Devido à periodicidade da rede, a amplitude total da onda espalhada na direção $\hat{n}'$, em cada volume dV do cristal [proporcional à concentração eletrônica local $n(\vec{r})$] é proporcional à integral, sobre todo o cristal, de $n(\vec{r}) dV$, multiplicado pelo fator de fase $e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}}$. Isso significa, em outras palavras, que a amplitude do vetor campo elétrico ou campo magnético da onda espalhada é proporcional à integral que define a amplitude de espalhamento, dada por

$$\mathbb{A} = \int_{\text{Volume do cristal}} n(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}} dV$$

função periódica

Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

Formulação de von Laue

$$\text{Como } n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \implies \mathbb{A} = \sum_{\vec{G}} \int_{\text{Volume do cristal}} n_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} e^{i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}} dV = \sum_{\vec{G}} \int_{\text{Volume do cristal}} n_{\vec{G}} e^{i(\vec{G} - \Delta\vec{k}) \cdot \vec{r}} dV$$

$\Rightarrow$ Se $\Delta\vec{k} = \vec{G} \implies e^{i(\vec{G} - \Delta\vec{k}) \cdot \vec{r}} = 1 \implies \mathbb{A} = n_{\vec{G}} V$ { coeficiente da expansão de Fourier para esse específico vetor de translação $\vec{G}$ da rede recíproca

$\Rightarrow$ Se $\Delta\vec{k} \neq \vec{G} \implies \mathbb{A}$ é desprezível

Isso mostra, também, a condição de von Laue, ou seja, se $\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$ a interferência é construtiva.

Utilizando esta informação podemos escrever: $\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}' = \vec{G} \longrightarrow \vec{k}' = \vec{k} - \vec{G}$.

Assim, $|\vec{k}'| = |\vec{k} - \vec{G}|$ e como $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = k$, então $\longrightarrow k^2 = k^2 + G^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{G} \implies$

$$G^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{G} = 0 \longrightarrow \text{Condição de difração}$$

Este é o principal resultado da teoria de espalhamento elástico de ondas em uma rede periódica

Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

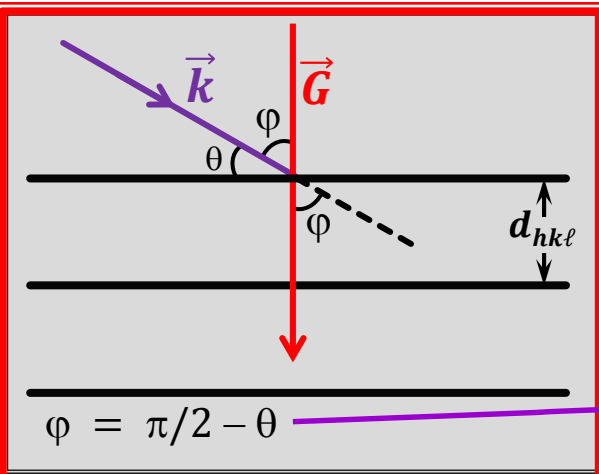
Equivalência entre as Formulações de von Laue e Bragg

Lei de Bragg

$$2 d_{hkl} \sin \theta = m \lambda \quad \text{com } m = \text{inteiro}$$

von Laue

$$G^2 - 2 \vec{k} \cdot \vec{G} = 0$$



$$\varphi = \pi/2 - \theta$$

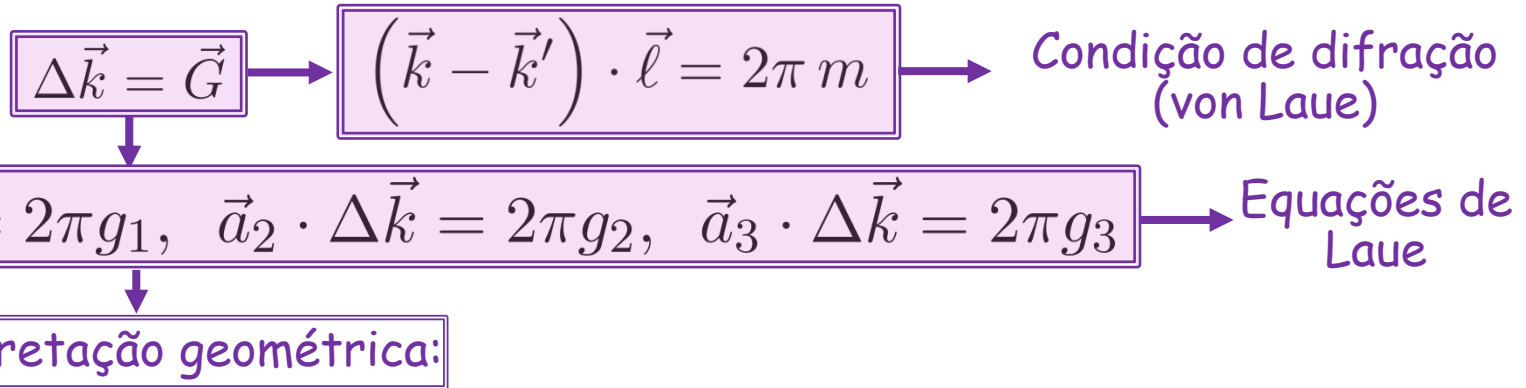
O vetor $\vec{G}$ sempre pode ser escrito como $m\vec{G}_0$, onde $\vec{G}_0 = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$ e m é um inteiro.

$$G^2 = 2 |\vec{k}| |\vec{G}| \cos \varphi \longrightarrow G = 2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \sin \theta = m \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

$$2 d_{hkl} \sin \theta = m \lambda \quad \text{com } m = \text{inteiro}$$

Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

Esfera de Ewald



A equação $\vec{a}_1 \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi g_1$ mostra que o vetor $\Delta \vec{k}$ está situado na superfície de um cone cujo eixo é a direção de $\vec{a}_1$. De acordo com as outras duas equações, o vetor $\Delta \vec{k}$ também está situado nas superfícies de cones cujos eixos são as direções de $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$. Assim, para satisfazer as três equações, $\Delta \vec{k}$ deve estar na linha comum de intersecção de três cones, que é uma condição bastante severa que só pode ser satisfeita pela procura sistemática da orientação do cristal ou do comprimento de onda do feixe incidente.

Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

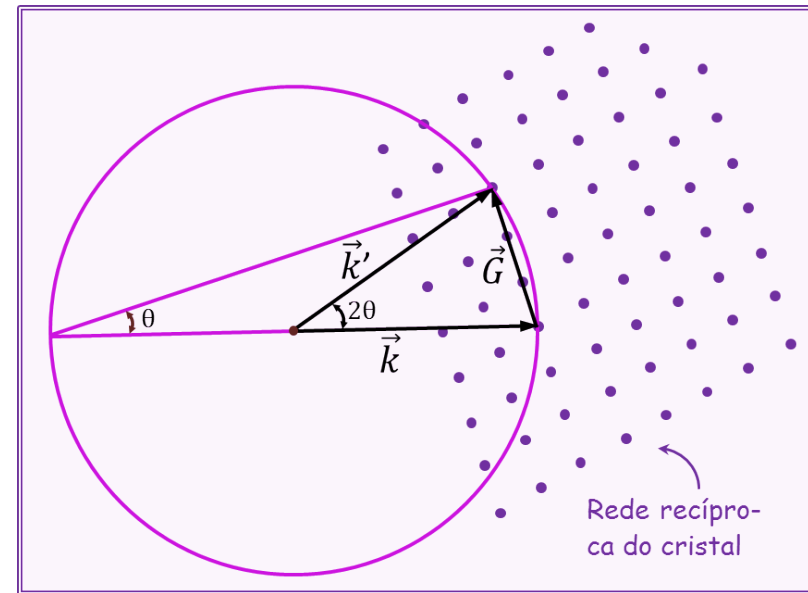
Esfera de Ewald

$$\vec{a}_1 \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi g_1, \quad \vec{a}_2 \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi g_2, \quad \vec{a}_3 \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi g_3$$

→ Equações de Laue

Interpretação geométrica:

A figura mostra uma construção, devida a Ewald, que ajuda visualizar a natureza do que deve ocorrer para que a condição de difração seja satisfeita, em três dimensões. O vetor $\vec{k}$ tem a direção do feixe incidente e a origem é escolhida tal que $\vec{k}$ termine em um ponto qualquer da rede recíproca. Uma esfera de raio $k = 2\pi/\lambda$, centrada na origem, é então desenhada. O feixe difratado será observado se esta esfera interceptar qualquer outro ponto

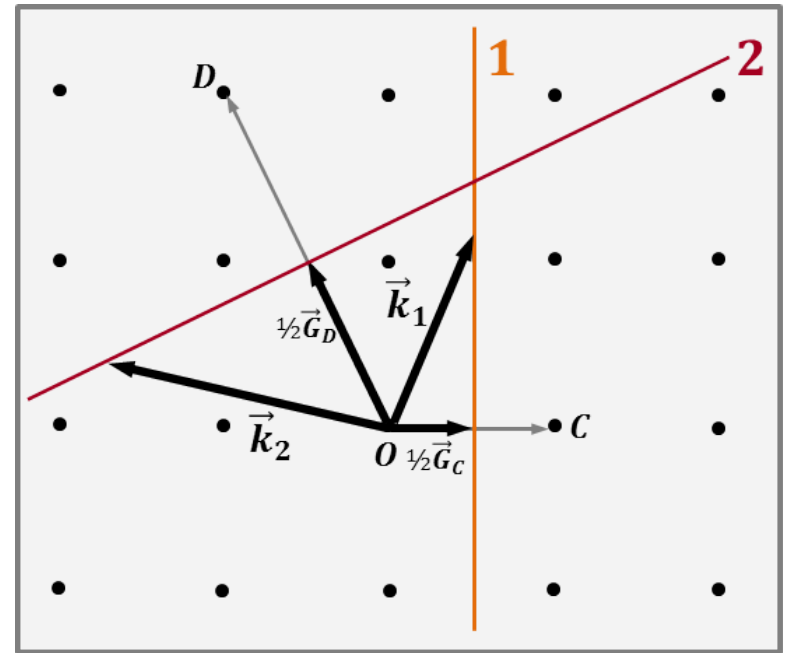


da rede recíproca. A superfície esférica desenhada na figura intercepta um ponto ligado com o final de $\vec{k}$ por um vetor de translação $\vec{G}$ da rede recíproca. O feixe difratado está na direção $\vec{k}' = \vec{k} - \vec{G}$. O ângulo θ é o ângulo de Bragg.

Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

Interpretação da Equação de Difração: Brillouin

Pontos da rede recíproca próximos do ponto O (origem). O vetor da rede recíproca $\vec{G}_C$ liga os pontos OC e o vetor $\vec{G}_D$ liga os pontos OD . Os planos **1** e **2** são bissetores ortogonais aos segmentos dados pelos vetores $\vec{G}_C$ e $\vec{G}_D$, respectivamente. Qualquer vetor que vai da origem até o plano **1**, tal como $\vec{k}_1$, poderá satisfazer a condição de difração $\vec{k}_1 \cdot (1/2)\vec{G}_C = [(1/2)G_C]^2$. Qualquer vetor que vai da origem até o plano **2**, tal como $\vec{k}_2$, poderá satisfazer a condição de difração $\vec{k}_2 \cdot (1/2)\vec{G}_D = [(1/2)G_D]^2$

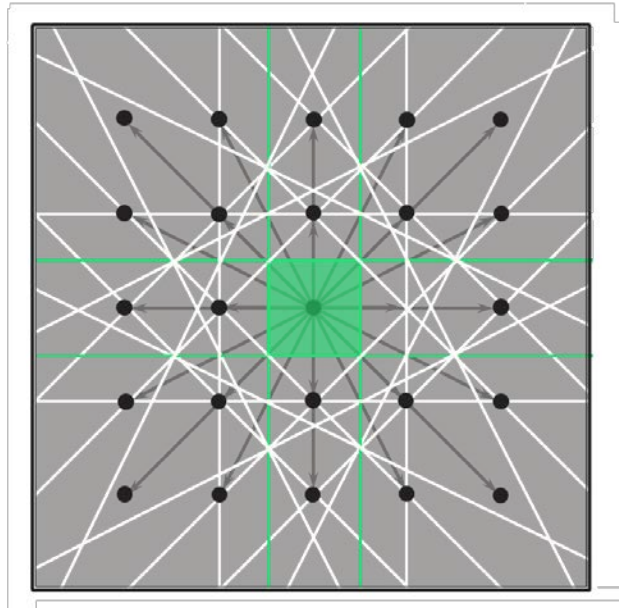


*Primeira zona de Brillouin $\Rightarrow$ célula de Wigner-Seitz na rede recíproca
É o menor volume inteiramente contido no interior dos planos bissetores perpendiculares aos vetores da rede recíproca, desenhados a partir da origem.*

Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

Interpretação da Equação de Difração: Brillouin

O conjunto de planos perpendiculares bissetores aos vetores de translação da rede recíproca é muito importante na teoria de propagação de ondas em cristais. Foi Brillouin quem fez a formulação mais importante para a condição de difração, a qual é usada na teoria de bandas de energia eletrônicas e na expressão das excitações elementares dos cristais. A onda cujo vetor de onda começa na origem e termina em um dos planos bissetores satisfaz a condição de difração. Esses planos dividem o espaço de Fourier (recíproco), do cristal, em fragmentos. Para uma rede quadrada bi-dimensional, estes fragmentos estão mostrados na figura. O quadrado central é a célula primitiva da rede recíproca e é uma célula de Wigner-Seitz no espaço recíproco. A célula central na rede recíproca é chamada de primeira zona de Brillouin (ZB) e é o menor volume (área) inteiramente contido no interior dos planos (segmentos de reta) bissetores perpendiculares aos menores vetores de translação da rede recíproca, desenhados a partir da origem.



Rede Recíproca

Vetores primitivos da rede recíproca

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{(\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{(\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{(\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

Propriedades da rede recíproca

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

$$V_R = \frac{(2\pi)^3}{V_D}$$

A rede recíproca é uma rede de Bravais

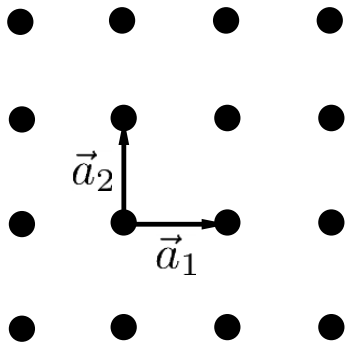
A rede recíproca da rede recíproca é a rede direta

Rede Recíproca: Zonas de Brillouin

Exemplo: Vamos encontrar as zonas de Brillouin de uma rede de Bravais bidimensional quadrada de parâmetro de rede a :

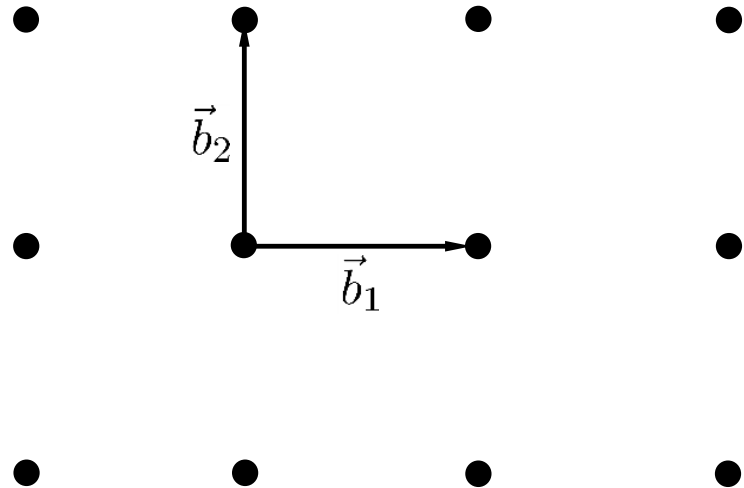
Vetores
primitivos
(espaço direto)

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a \hat{i} \\ \vec{a}_2 = a \hat{j} \end{cases}$$



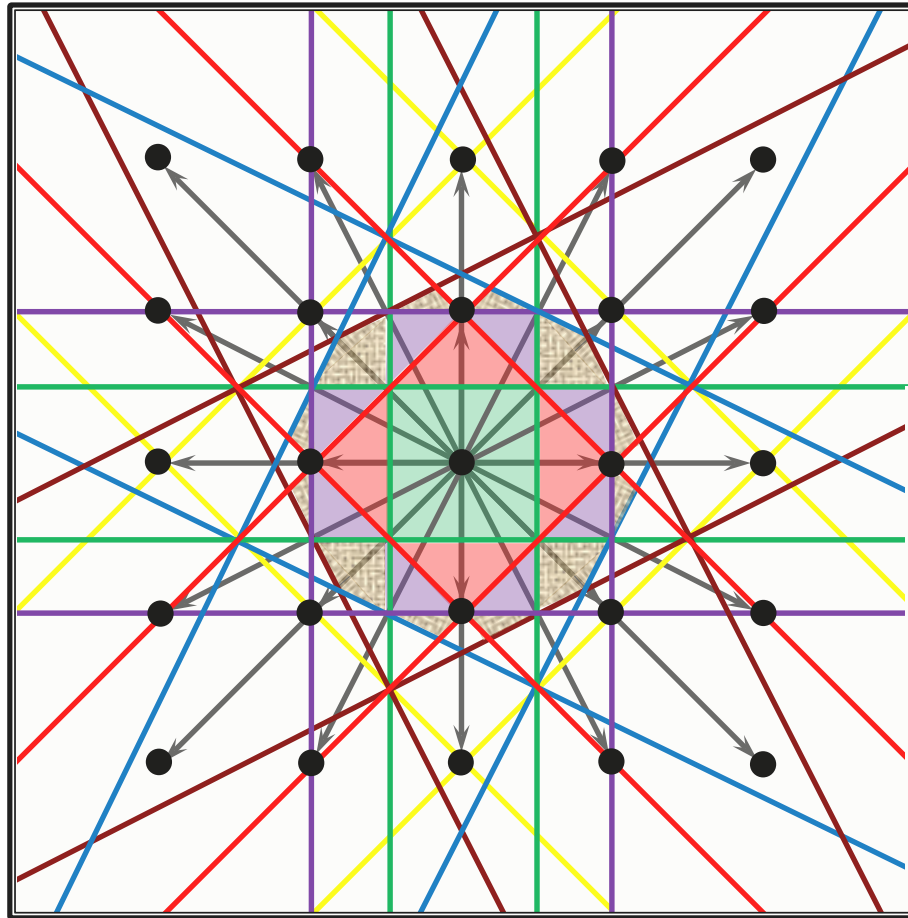
Vetores
primitivos
(espaço recíproco)

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{i} \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{j} \end{cases}$$



$$A_R = \frac{(2\pi)^2}{a^2}$$

Rede Recíproca: Zonas de Brillouin



1ª Zona de Brillouin

$$\rightarrow \begin{cases} -\frac{\pi}{a} \leq k_x \leq \frac{\pi}{a} \\ -\frac{\pi}{a} \leq k_y \leq \frac{\pi}{a} \end{cases}$$

1ª Zona de Brillouin

não cruza nenhum plano de Bragg

2ª Zona de Brillouin

cruza um plano de Bragg

3ª Zona de Brillouin

cruza dois planos de Bragg

4ª Zona de Brillouin

cruza três planos de Bragg

Área de cada uma das zonas de Brillouin: $A = \frac{(2\pi)^2}{a^2}$

Construção da 1ª Zona de Brillouin

A célula primitiva no espaço recíproco é obtida através da construção de Wigner-Seitz

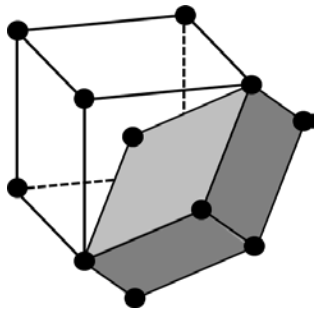


1ª Zona de Brillouin

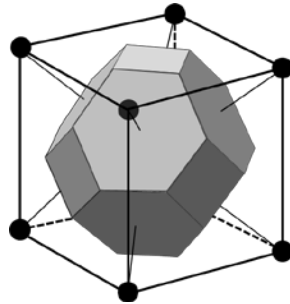


Redes CCC e CFC

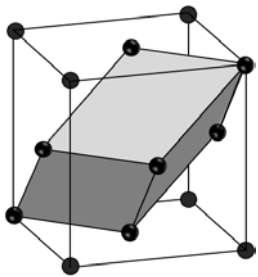
Rede no espaço real



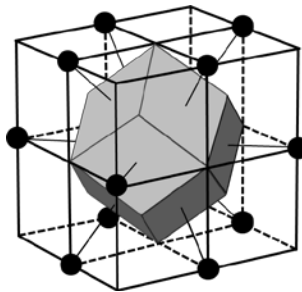
Célula P da CCC



Célula de WS da CCC

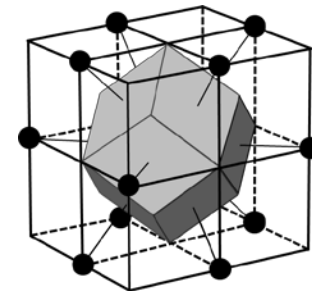


Célula P da CFC

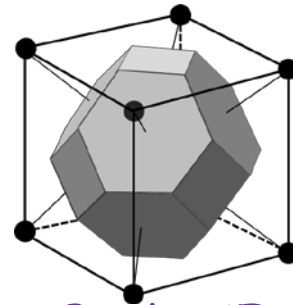


Célula de WS da CFC

Rede no espaço recíproco



ZB da CCC
(Célula CFC no espaço k)



ZB da CFC
(Célula CCC no espaço k)

P = Primitiva WS = Wigner-Seitz ZB = 1ª Zona de Brillouin

Análise de Fourier da Base: fator de estrutura e fator de forma atômico

Quando a condição de difração $\Delta \vec{k} = \vec{G}$ for satisfeita, a amplitude de espalhamento, para um cristal com N células, é

$$\mathbb{A} = N \int_{\text{Célula}} n(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} dV = N \mathcal{S}_{\vec{G}},$$

onde $\mathcal{S}_{\vec{G}}$ é denominado fator de estrutura e é dado por

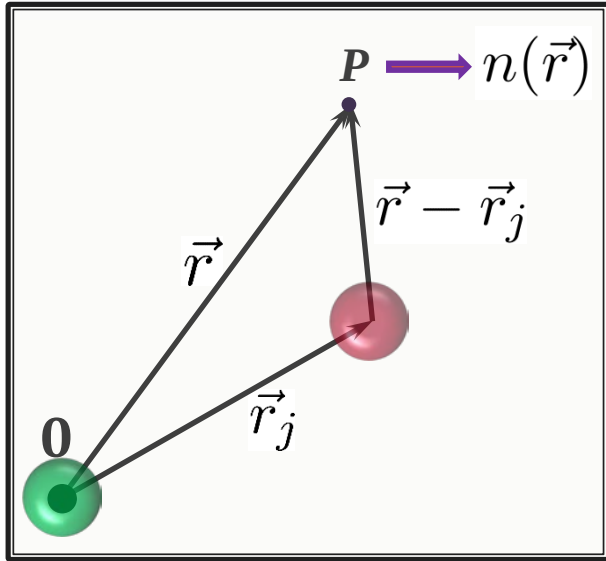
$$\mathcal{S}_{\vec{G}} = \int_{\text{Célula}} n(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} dV$$

contém $\vec{r} = 0$ em um dos seus vértices

Considerando a base na estrutura:

Se a base tem mais de um átomo, é útil escrever a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ como uma superposição de funções de densidade eletrônica $n_j(\vec{r})$, associadas a cada átomo j da base. Assim, se $\vec{r}_j$ for o vetor posição do átomo j , na célula, então $n_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$ define a contribuição daquele átomo para a densidade eletrônica em $\vec{r}$.

Fator de estrutura e fator atômico



A densidade eletrônica total, em $\vec{r}$, devida a todos os átomos da base (s), na célula, será:

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^s n_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

onde $\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3$, com $0 \leq x_j, y_j, z_j < 1$.

Com isso, o Fator de Estrutura passa a ser escrito como:

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s \int_{\text{Célula}} n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} dV$$

Fator de estrutura e fator atômico

Definindo $\vec{\rho} \equiv \vec{r} - \vec{r}_j$ ($\vec{r} = \vec{\rho} + \vec{r}_j$), então o fator de estrutura se escreve

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j} \int_{\text{Célula}} n_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}} dV$$

e como $\vec{\rho}$ independe da origem, essa integral é estendida sobre o espaço todo e é chamada fator de forma atômico:

$$f_j = \int n_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}} dV$$

e o fator de estrutura fica:

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j}$$

Fator de estrutura e fator atômico

Se o cristal for descrito como formado por planos paralelos, então os vetores de translação do espaço recíproco podem ser escritos em função dos índices de Miller da família de planos $\{hkl\}$, e teremos

$\vec{G} \cdot \vec{r}_j = (h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + \ell\vec{b}_3) \cdot (x_j\vec{a}_1 + y_j\vec{a}_2 + z_j\vec{a}_3) = 2\pi(x_jh + y_jk + z_j\ell)$
e o fator de estrutura fica

$$\mathcal{S}(hkl) = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i2\pi(x_jh + y_jk + z_j\ell)}$$

Em geral, na análise do espectro de difração, utiliza-se, para o cálculo do fator de estrutura, as células de Bravais convencionais. A intensidade da onda espalhada é proporcional a $|\mathcal{S}|^2 = \mathcal{S}^* \mathcal{S}$ e, assim, o fator de estrutura não precisa, necessariamente, ser um número real. O valor nulo de $\mathcal{S}$ indica que não há espalhamento para o dado $\vec{G}$, mesmo que este vetor de translação seja um vetor da rede recíproca ($\Delta\vec{k} = \vec{G}$). Isto só indica que a amplitude é nula, mesmo para estas reflexões permitidas, pois ao escolhermos a célula convencional, os planos $\{hkl\}$ não são os da célula primitiva.

Fator de estrutura e fator atômico

Exemplo 1: Vamos encontrar o fator de estrutura de um cristal monoatômico que possui uma rede de Bravais CCC. Tomando a célula convencional, esta rede cristalina tem dois átomos idênticos na base, um em $x_1 = y_1 = z_1 = 0$ e outro em $x_2 = y_2 = z_2 = 1/2$ e seus fatores de forma atômico são iguais, tal que $f_j = f$. Assim, o fator de estrutura fica:

$$S(hkl) = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j \ell)} = f \left\{ 1 + e^{-i\pi(h+k+\ell)} \right\}$$

$$\text{Se } \begin{cases} h + k + \ell = \text{inteiro ímpar} & \implies e^{-i\pi(h+k+\ell)} = -1 \\ h + k + \ell = \text{inteiro par} & \implies e^{-i\pi(h+k+\ell)} = 1 \end{cases}$$

$$\therefore S(hkl) = \begin{cases} 0 & \text{se } h + k + \ell = \text{inteiro ímpar} \\ 2f & \text{se } h + k + \ell = \text{inteiro par} \end{cases}$$

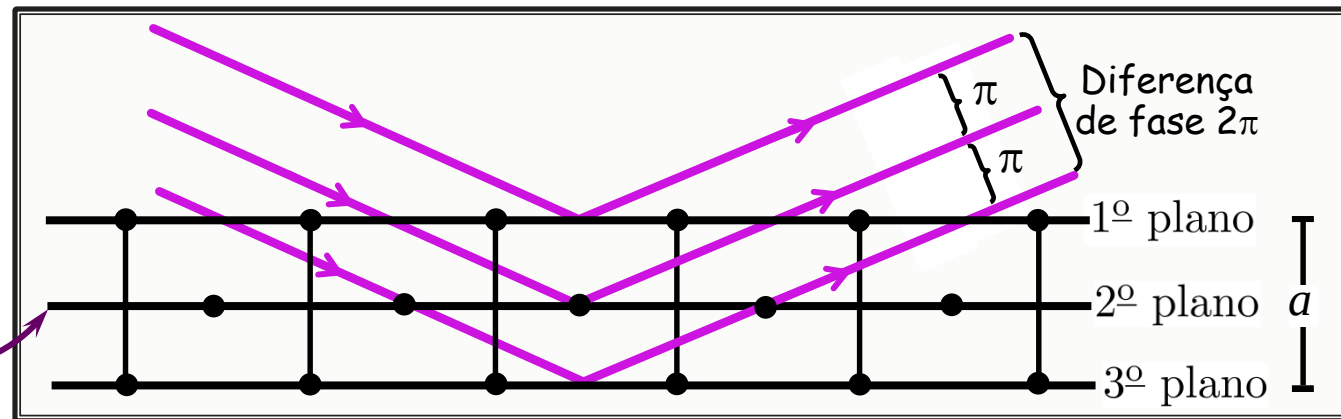
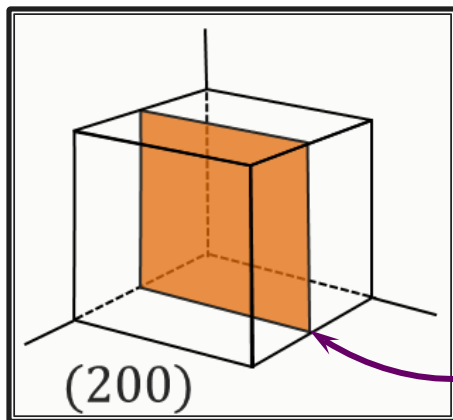
célula convencional cúbica

O sódio metálico é um cristal monoatômico que possui uma rede de Bravais CCC. O espectro de difração deste cristal não contém linhas tais como (100), (300), (111) ou (221). Estão presentes, por exemplo, linhas de difração do tipo (200), (110) e (222). OBS.: (hkl) da célula convencional

Lucy V.C. Assali

Fator de estrutura e fator atômico

Qual é a interpretação física do resultado que mostra que as reflexões (100) dão intensidades nulas? As reflexões (100) ocorrem normalmente quando reflexões referentes aos planos que definem a célula cúbica simples têm uma defasagem de 2π . Na rede CCC, descrita como uma rede CS com uma base de dois átomos, existe um átomo em $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, definindo um plano intermediário de átomos, o plano (200), rotulado de segundo plano na figura de difração, o qual tem o mesmo poder de difração que os planos das faces do cubo. No entanto, como está situado na metade do caminho entre os planos das faces, ele dá origem a uma reflexão com uma fase retardada de π em relação aos planos das faces, cancelando as contribuições desses planos (amplitude é nula). O cancelamento das reflexões dos planos (100) ocorre na rede CCC porque os planos são idênticos em composição (hcp idem).



Fator de estrutura e fator atômico

Exemplo 2: Vamos encontrar o fator de estrutura dos cristais de KCl e KBr, que apresentam a estrutura cristalina do NaCl, que é uma rede de Bravais CFC + base $\{(0,0,0);(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})\}$. Em relação à célula convencional, descrevemos estes cristais como uma rede cúbica simples com uma base de oito átomos:

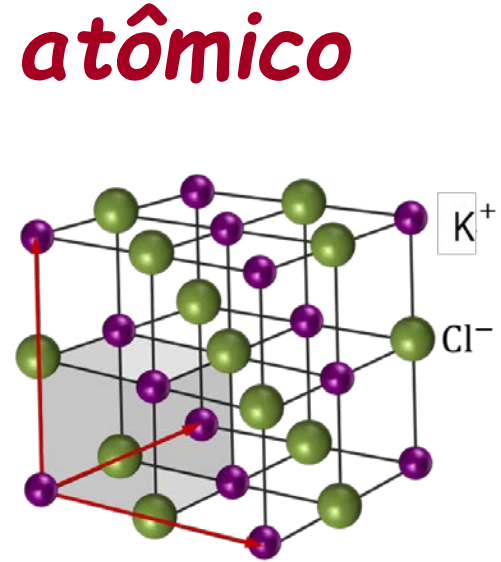
$$\text{K}^+ \begin{cases} (0, 0, 0) \\ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) \\ (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) \\ (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \end{cases} \quad \text{Br}^- \text{ ou } \text{Cl}^- \begin{cases} (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \\ (\frac{1}{2}, 0, 0) \\ (0, \frac{1}{2}, 0) \\ (0, 0, \frac{1}{2}) \end{cases}$$


$$\mathcal{S}(hkl) = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j \ell)}$$

Fator de estrutura e fator atômico

$$\begin{aligned} \mathcal{S}(hkl) &= f \left\{ 1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+\ell)} + e^{-i\pi(k+\ell)} \right\} \\ &+ f' \left\{ e^{-i\pi(h+k+\ell)} + e^{-i\pi h} + e^{-i\pi k} e^{-i\pi \ell} \right\} \end{aligned}$$

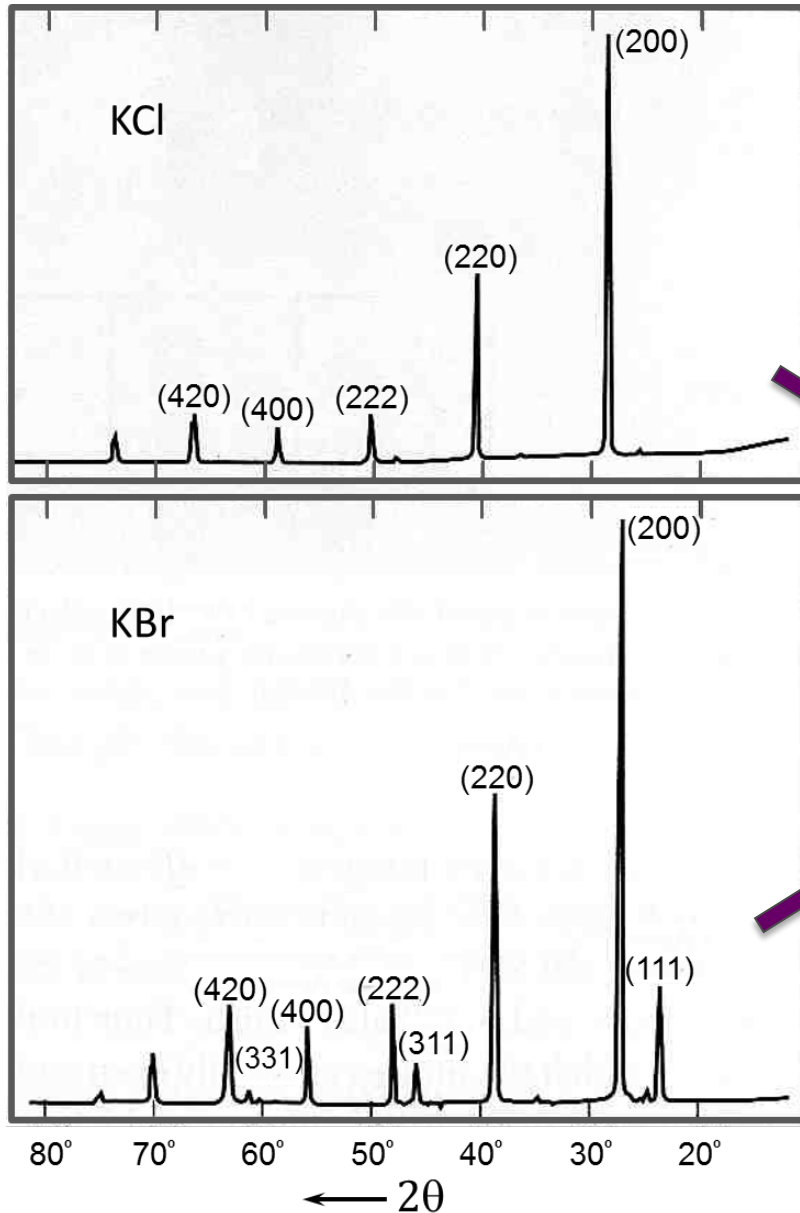
$$\therefore \mathcal{S}(hkl) = \begin{cases} 4f + 4f' & \text{se } h, k, \ell \rightarrow \text{todos pares} \\ 4f - 4f' & \text{se } h, k, \ell \rightarrow \text{todos ímpares} \\ 0 & \text{se } h, k, \ell \rightarrow \text{parcialmente pares ou} \\ & \text{parcialmente ímpares} \end{cases}$$



Os fatores atômicos do K^+ e do Br^- são diferentes. Assim, para o KBr as amplitudes de espalhamento serão não nulas para os índices de difração h, k, ℓ representados por números inteiros ou todos pares ou todos ímpares, com a intensidade dos índices pares maior que a dos índices ímpares.

Os fatores atômicos do K^+ e do Cl^- são iguais. Assim, para o KCl as amplitudes de espalhamento mostram resultados como se a rede fosse monoatômica **CS** com constante de rede $a/2$. As amplitudes de espalhamento só serão não nulas para os índices de difração h, k, ℓ representados por números inteiros todos pares, quando baseados numa rede **CS** com constante de rede a .

Fator de estrutura e fator atômico



Gráficos da intensidade dos raios-X espalhados, em função do ângulo de difração 2θ , produzidos por pós de cristais de KCl e KBr.

$f_{K^+} = f_{Cl^-} \Rightarrow$ Intensidade $\neq 0$
para h, k, ℓ todos pares

$f_{K^+} \neq f_{Br^-} \Rightarrow$ Intensidade $\neq 0$
para h, k, ℓ todos pares
ou todos ímpares

Fator de forma atômico

O fator de forma atômico f_j é uma medida do poder de espalhamento do átomo j na célula. O valor de f depende do número e da distribuição de elétrons do átomo da base, assim como do comprimento de onda e do ângulo de espalhamento da radiação. Um método clássico para a determinação do fator de espalhamento leva em conta os efeitos de interferência da radiação com a densidade eletrônica do sólido. Vimos que

$$f_j = \int n_j(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} dV$$

onde a integração é estendida sobre a concentração eletrônica de um único átomo (distribuição esférica simétrica). Supondo que o vetor posição faça um ângulo β com o vetor de translação do espaço recíproco, temos

$$f_j = 2\pi \int n_j(r) r^2 dr \int_{-1}^1 e^{-iGr \cos \beta} d(\cos \beta) = 4\pi \int n_j(r) r^2 \frac{\sin(Gr)}{Gr} dr$$

Supondo que a densidade eletrônica total esteja concentrada em $r = 0$, somente $Gr = 0$ contribui para o integrando. Neste limite temos que $\sin(Gr)/(Gr) = 1$ e $f_j = Z$ (número atômico do átomo).

Fator de forma atômico

Outro modo de mostrar que $f_j = Z$: Suponha que a distribuição eletrônica é esférica simétrica e que o átomo pode ser representado como uma esfera pontual em $r = 0$: $n(\vec{r}) = Z\delta(0)$ e $e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} = 1$, levando à $f = \int Z\delta(0)dV = Z$.

Como o fator de forma atômico descreve a razão da amplitude da radiação espalhada pela real distribuição eletrônica de um átomo da célula, o resultado $f_j = Z$ indica que ele pode ser descrito como a razão da amplitude da radiação espalhada por um elétron localizado naquele ponto. Assim, a distribuição eletrônica total em um sólido, como vista pela difração de raios-X, é muito próxima daquela dos respectivos átomos livres. Esta afirmação não significa que os elétrons de valência dos átomos não sofram uma redistribuição quando formam os cristais. Ela só significa que as intensidades das reflexões dos raios-X são muito bem representadas pelos valores dos fatores de forma dos átomos livres e não são muito sensíveis às redistribuições dos elétrons.

RESUMO

1. Várias formulações da condição de Bragg:

$$2d\sin\theta = m\lambda ; \quad \Delta\vec{k} = \vec{G} ; \quad 2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2 .$$

2. Condições de Laue:

$$\vec{a}_1 \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi g_1 ; \quad \vec{a}_2 \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi g_2 ; \quad \vec{a}_3 \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi g_3 .$$

3. Os vetores primitivos da rede recíproca são:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{|\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|} ; \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{|\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|} ; \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{|\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|} .$$

4. Um vetor de translação da rede recíproca possui a forma

$$\vec{G} = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3 , \text{ com } g_1, g_2, g_3 = \text{números inteiros.}$$

RESUMO

5. A amplitude espalhada na direção $\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$ é proporcional ao fator de estrutura:

$$\mathcal{S}_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_j} = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i2\pi(x_jh+y_jk+z_j\ell)}$$

onde s é o número de átomos da base e f_j é o fator de forma atômico do j 'ésimo átomo.

6. Qualquer função invariante sob translação da rede pode ser desenvolvida numa série de Fourier do tipo

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

7. A primeira zona de Brillouin é a célula primitiva de Wigner-Seitz da rede recíproca. Somente ondas cujo vetor de onda $\vec{k}$, desenhado a partir da origem, que termine na superfície da zona de Brillouin poderão ser difratadas pelo cristal.