

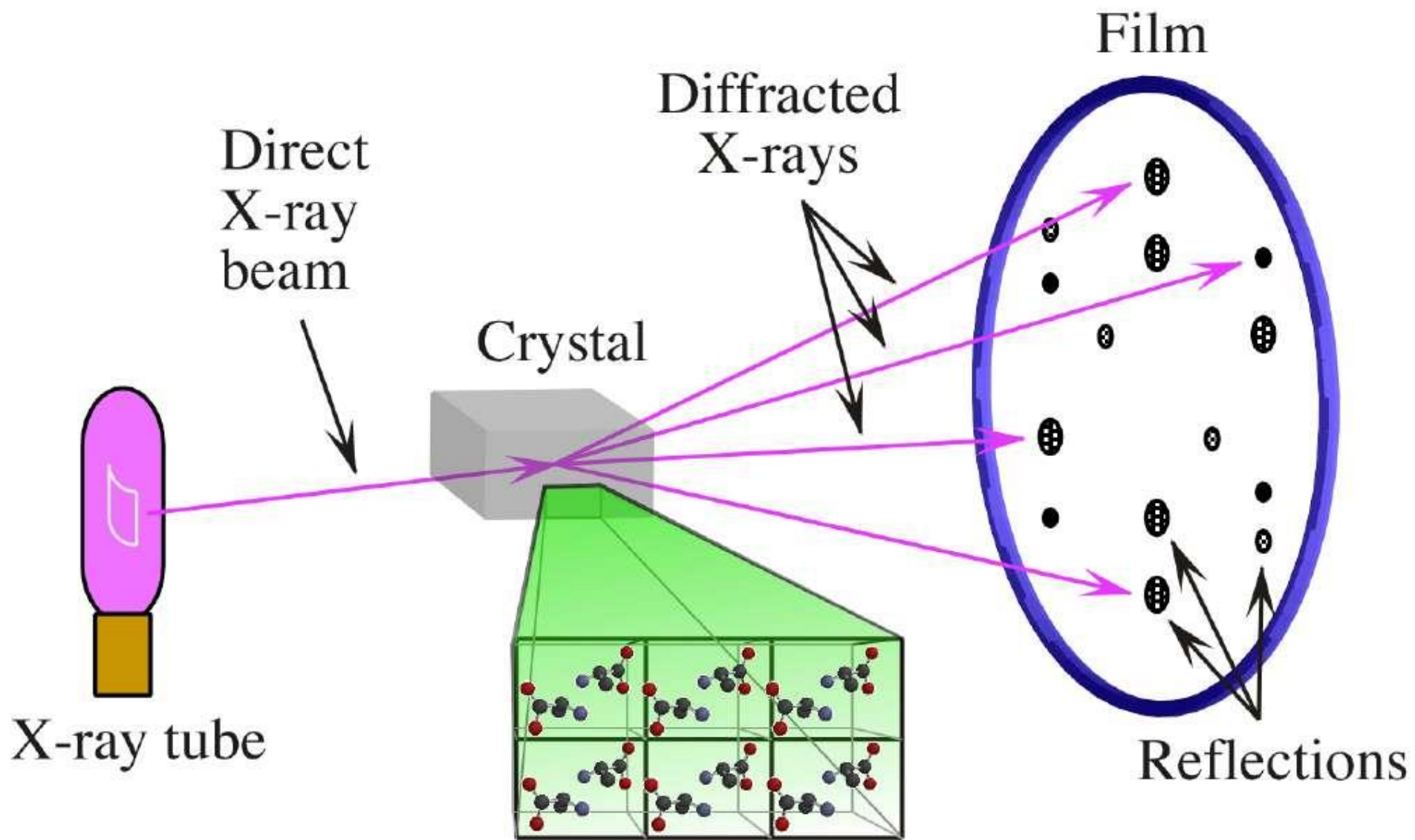
Princípios básicos de difração de raios X por um cristal

Referências:

Gale Rhodes: Crystallography made crystal clear
(Capítulos 4 e 5)

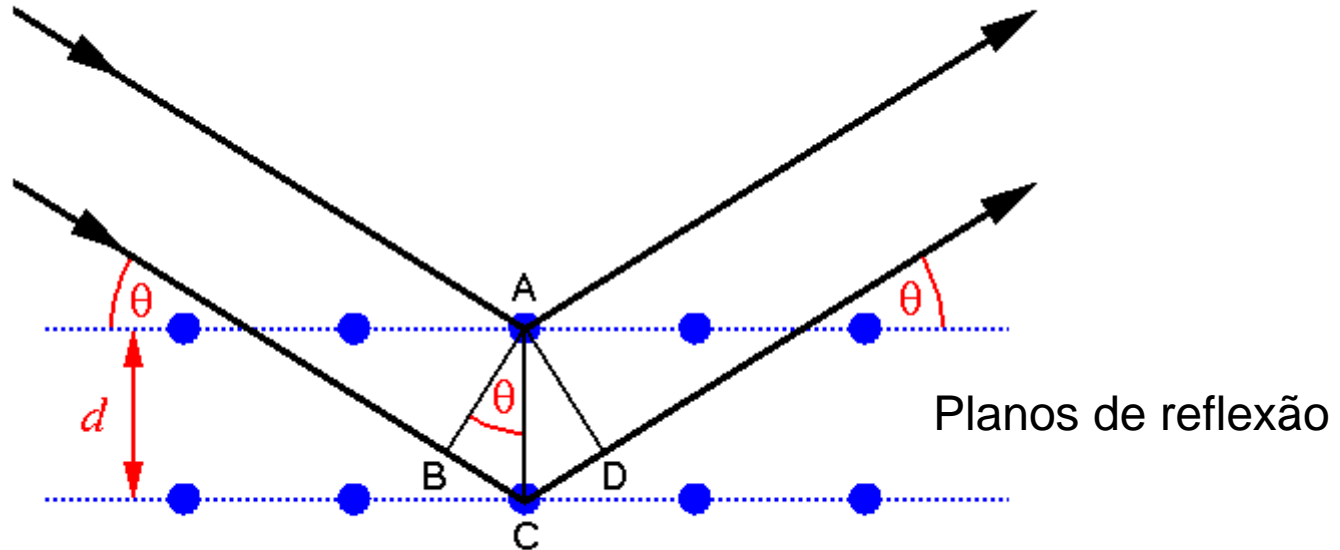
Jan Drenth: Principles of protein X-ray
crystallography (Capítulo 4, páginas 64-87)

Parte 1



Condição para interferência construtiva

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Lei de Bragg})$$



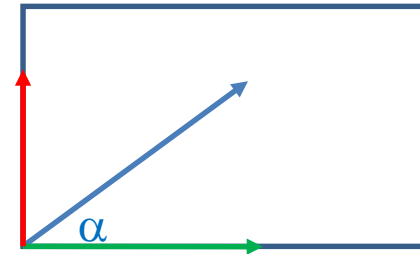
A diferença de caminho ($2d\sin\theta$) entre ondas que interferem construtivamente é sempre um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ)

Em outras palavras:

A diferença da fase entre ondas que interferem construtivamente é sempre uma múltipla de 2π rad

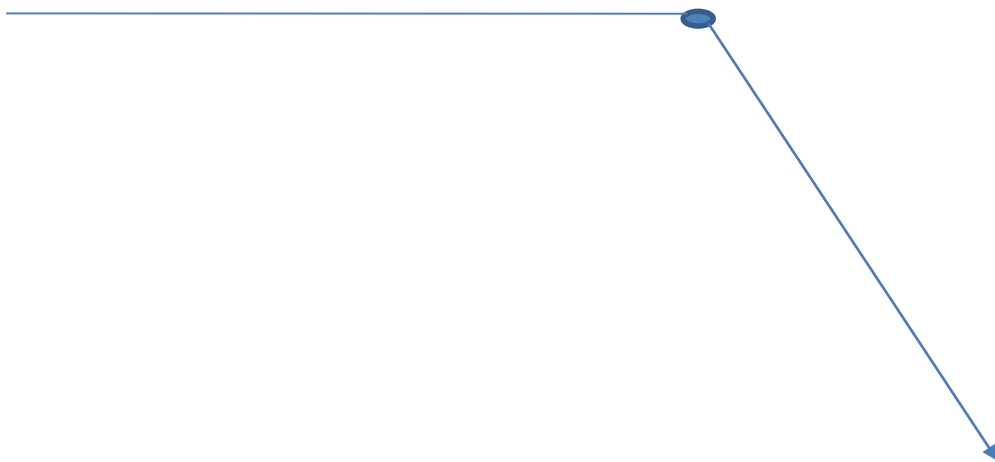
Duas maneiras de descrever uma onda são:

$$\underline{\mathbf{A}} = A\cos\alpha + iA\sin\alpha$$
$$= Ae^{i\alpha}$$

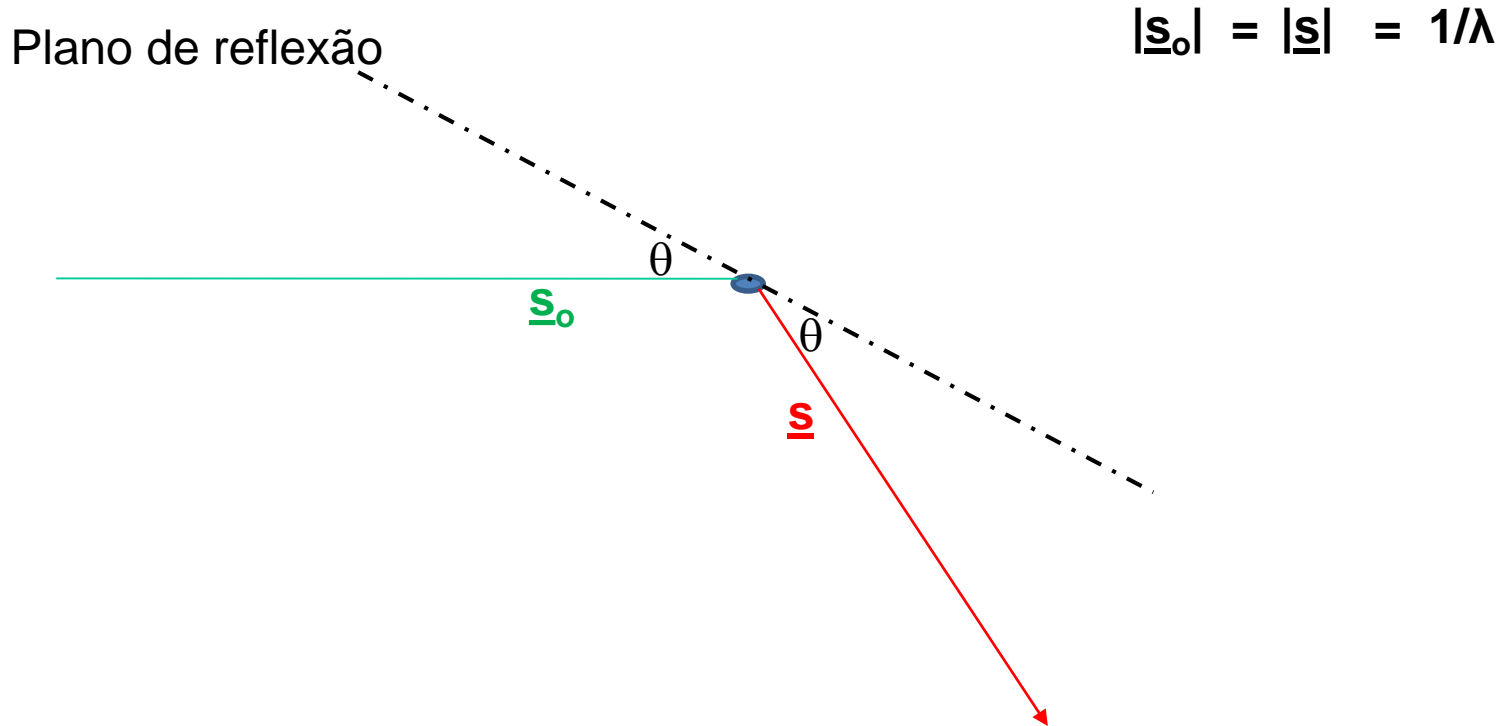


Agora vamos ver como podemos determinar a fase (α) em função da posição ($\underline{\mathbf{r}}$) do elétron ou átomo

Espalhamento por um elétron situado no origem



Espalhamento por um elétron situado no origem



É como se a onda primária \underline{s}_0 fosse refletida por um plano.
 θ é o ângulo de reflexão (ângulo total é 2θ)

Espalhamento por um elétron

$$\underline{\mathbf{S}} = \underline{\mathbf{s}} - \underline{\mathbf{s}}_0$$

$$|\underline{\mathbf{S}}| = S = 2\sin(\theta)/\lambda$$

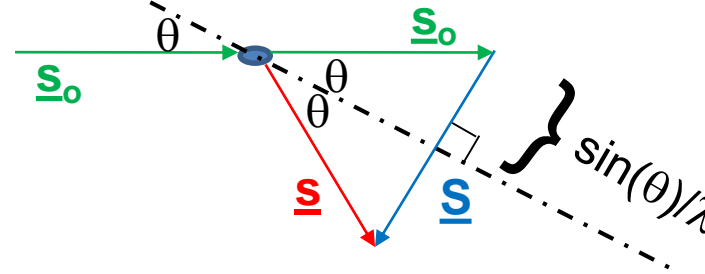
Plano de reflexão
(ou de Bragg
ou de Miller)

O vetor de espalhamento $\underline{\mathbf{S}}$ descreve a mudança de direção da onda

$\underline{\mathbf{S}}$ é perpendicular ao plano de reflexão.

Tem dimensões $1/d$

Por isso é um vetor em “espaço recíproco”



É como se a onda primária $\underline{\mathbf{s}}_0$ fosse refletida por um plano.
 θ é o ângulo de reflexão (ângulo total é 2θ)

Espalhamento por um elétron

$$\underline{\mathbf{S}} = \underline{\mathbf{s}} - \underline{\mathbf{s}}_0$$

$$|\underline{\mathbf{S}}| = S = 2\sin(\theta)/\lambda$$

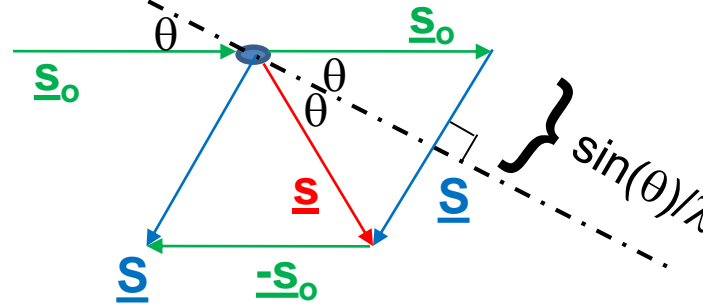
O vetor de espalhamento $\underline{\mathbf{S}}$ descreve a mudança de direção da onda

$\underline{\mathbf{S}}$ é perpendicular ao plano de reflexão.

Tem dimensões $1/d$

Por isso é um vetor em “espaço recíproco”

Plano de reflexão
(ou de Bragg
ou de Miller)



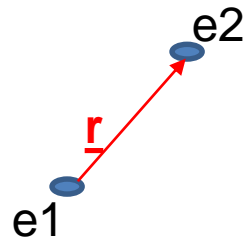
É como se a onda primária $\underline{\mathbf{s}}_0$ fosse refletida por um plano.
 θ é o ângulo de reflexão (ângulo total é 2θ)

Qual é o valor de θ que resulta no valor máximo de $|\underline{\mathbf{S}}|$?

Neste caso, qual é o valor de $|\underline{\mathbf{S}}|$ em unidades $1/\lambda$?

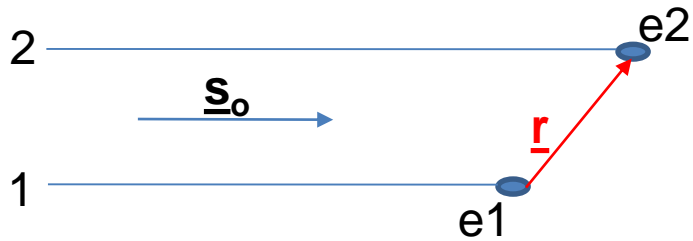
Desenhar o plano de reflexão para este caso.

Sistema mais simples: difração por 2 elétrons separados por um vetor \underline{r}



Sistema mais simples: difração por 2 elétrons separados por um vetor \underline{r}

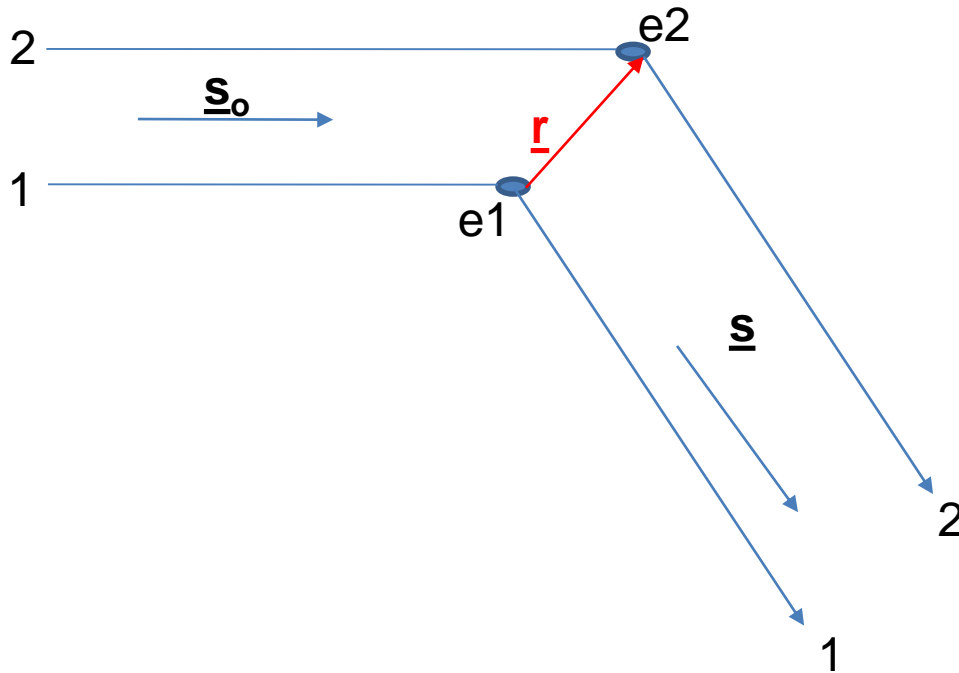
São atingidos por duas ondas \underline{s}_{o1} e \underline{s}_{o2} com a mesma amplitude ($1/\lambda$) e a mesma fase



Sistema mais simples: difração por 2 elétrons separados por um vetor \underline{r}

São atingidos por duas ondas \underline{s}_{o1} e \underline{s}_{o2} com a mesma amplitude ($1/\lambda$) e a mesma fase

Produzindo duas ondas difratadas descritas pelos vetores \underline{s}_1 e \underline{s}_2

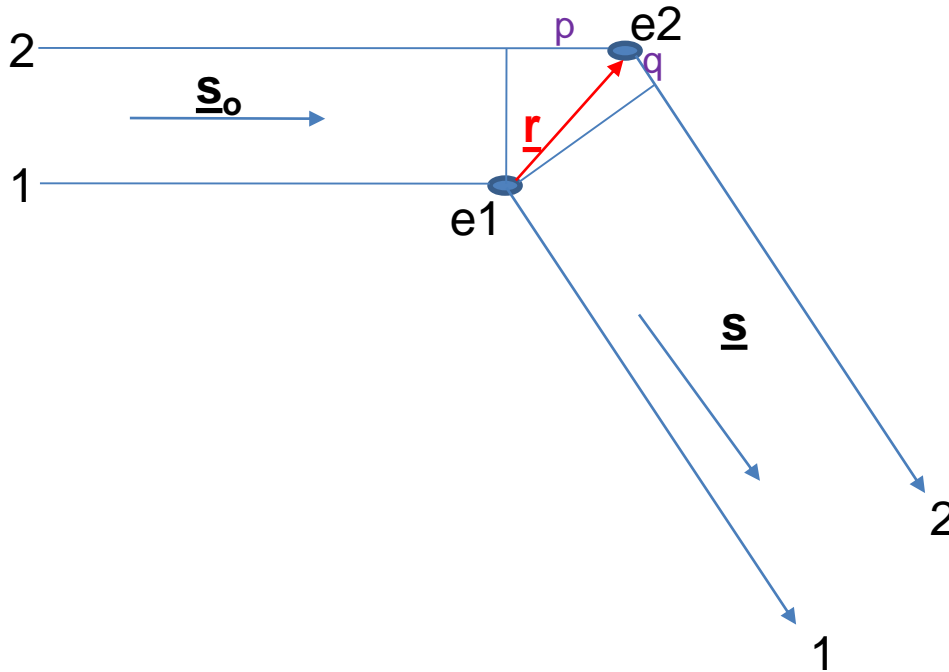


Sistema mais simples: difração por 2 elétrons separados por um vetor \underline{r}

São atingidos por duas ondas \underline{s}_{o1} e \underline{s}_{o2} com a mesma amplitude ($1/\lambda$) e a mesma fase

Produzindo duas ondas difratadas descritas pelos vetores \underline{s}_1 e \underline{s}_2

\underline{s}_1 e \underline{s}_2 tem a mesma amplitude mas agora tem uma diferença de fase devida à diferença de caminho percorrido pelas duas ondas ($p+q$)

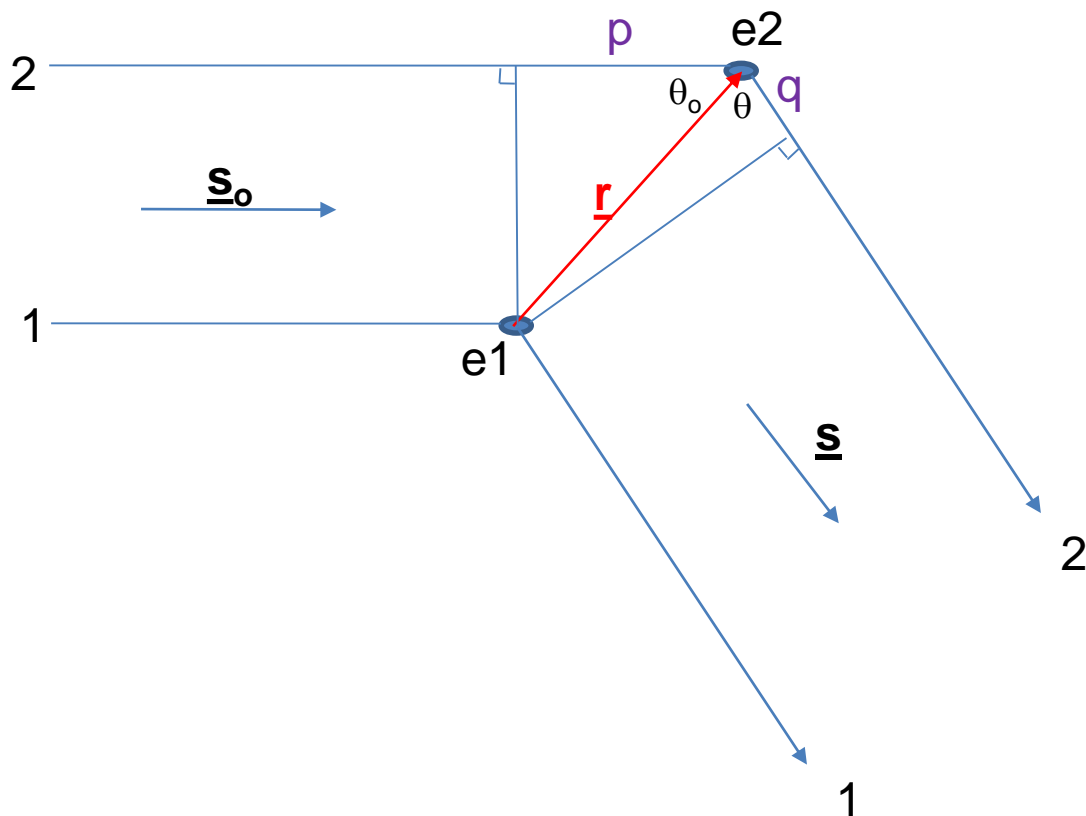


Esta diferença de fase é
 $-2\pi(p+q)/\lambda$

$$\underline{r} \cdot \underline{s}_o = |r||s|\cos(\theta_o)$$

$$\underline{r} \cdot \underline{s} = -|r||s|\cos(\theta)$$

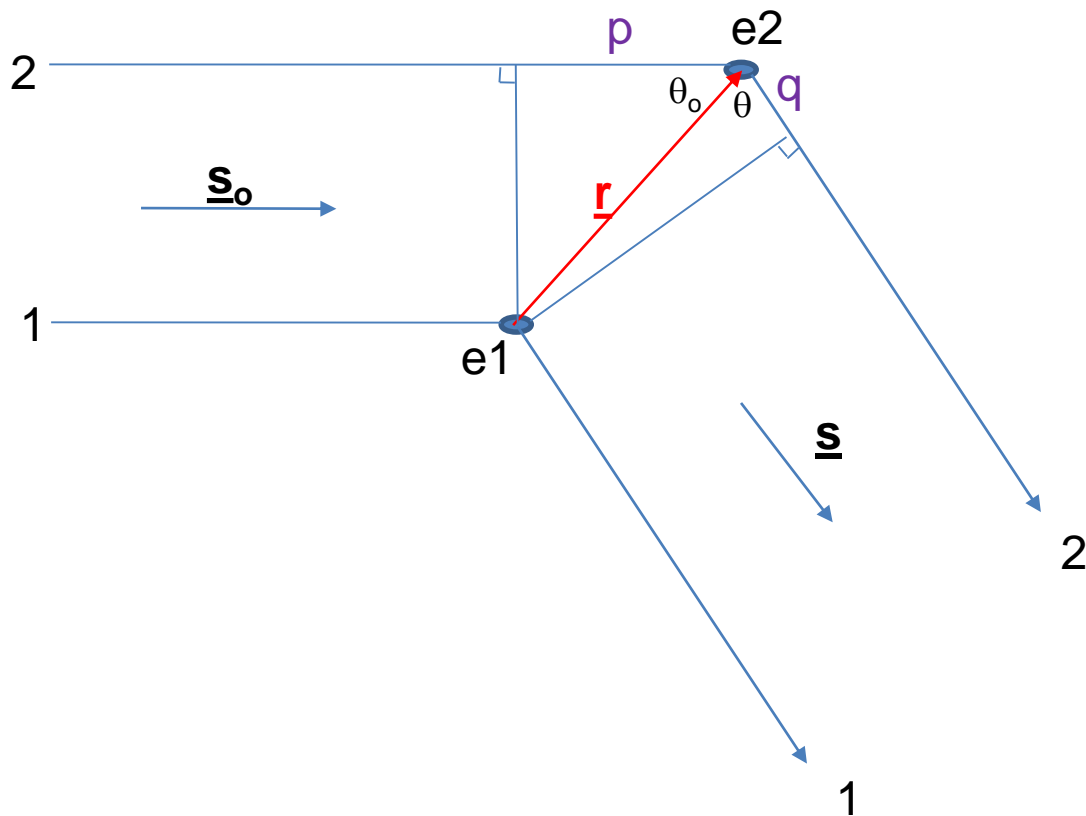
(negativo porque a projeção de \underline{r} no \underline{s} é na direção oposta de \underline{s})



Esta diferença de fase é $-2\pi(p+q)/\lambda$

$$\begin{aligned}\underline{r} \cdot \underline{s}_o &= |r||s| \cos(\theta_o) \\ &= (|r|/\lambda) \cos(\theta_o)\end{aligned}$$

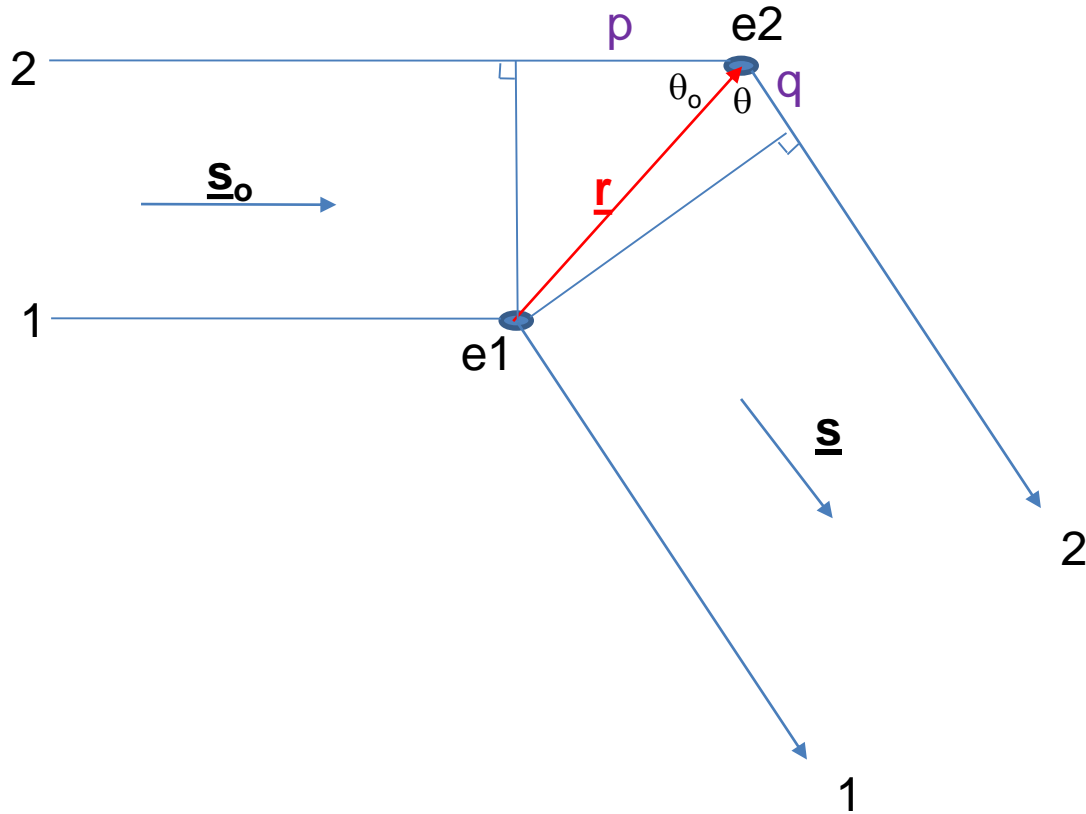
$$\begin{aligned}\underline{r} \cdot \underline{s} &= -|r||s| \cos(\theta) \\ &= -(|r|/\lambda) \cos(\theta)\end{aligned}$$



Esta diferença de fase é
 $-2\pi(p+q)/\lambda$

$$\begin{aligned}\underline{r} \cdot \underline{s}_o &= |r||s| \cos(\theta_o) \\ &= (|r|/\lambda) \cos(\theta_o) \\ \lambda \underline{r} \cdot \underline{s}_o &= |r| \cos(\theta_o) = p\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\underline{r} \cdot \underline{s} &= -|r||s| \cos(\theta) \\ &= -(|r|/\lambda) \cos(\theta) \\ -\lambda \underline{r} \cdot \underline{s} &= |r| \cos(\theta) = q\end{aligned}$$

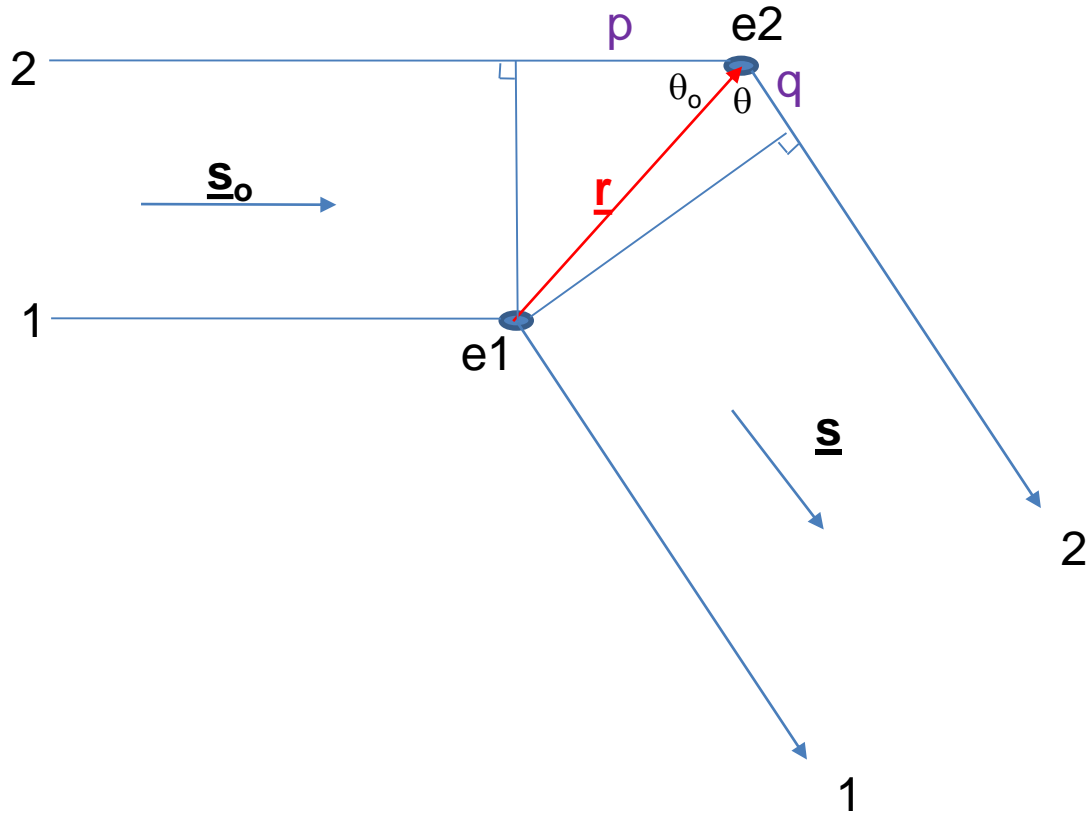


Esta diferença de fase é $-2\pi(p+q)/\lambda$

$$\begin{aligned}\underline{r} \cdot \underline{s}_o &= |r||s|\cos(\theta_o) \\ &= (|r|/\lambda)\cos(\theta_o) \\ \lambda \underline{r} \cdot \underline{s}_o &= |r|\cos(\theta_o) = p\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\underline{r} \cdot \underline{s} &= -|r||s|\cos(\theta) \\ &= -(|r|/\lambda)\cos(\theta) \\ -\lambda \underline{r} \cdot \underline{s} &= |r|\cos(\theta) = q\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}p + q &= \lambda \underline{r} \cdot \underline{s}_o - \lambda \underline{r} \cdot \underline{s} \\ &= \lambda \underline{r} \cdot (\underline{s}_o - \underline{s})\end{aligned}$$

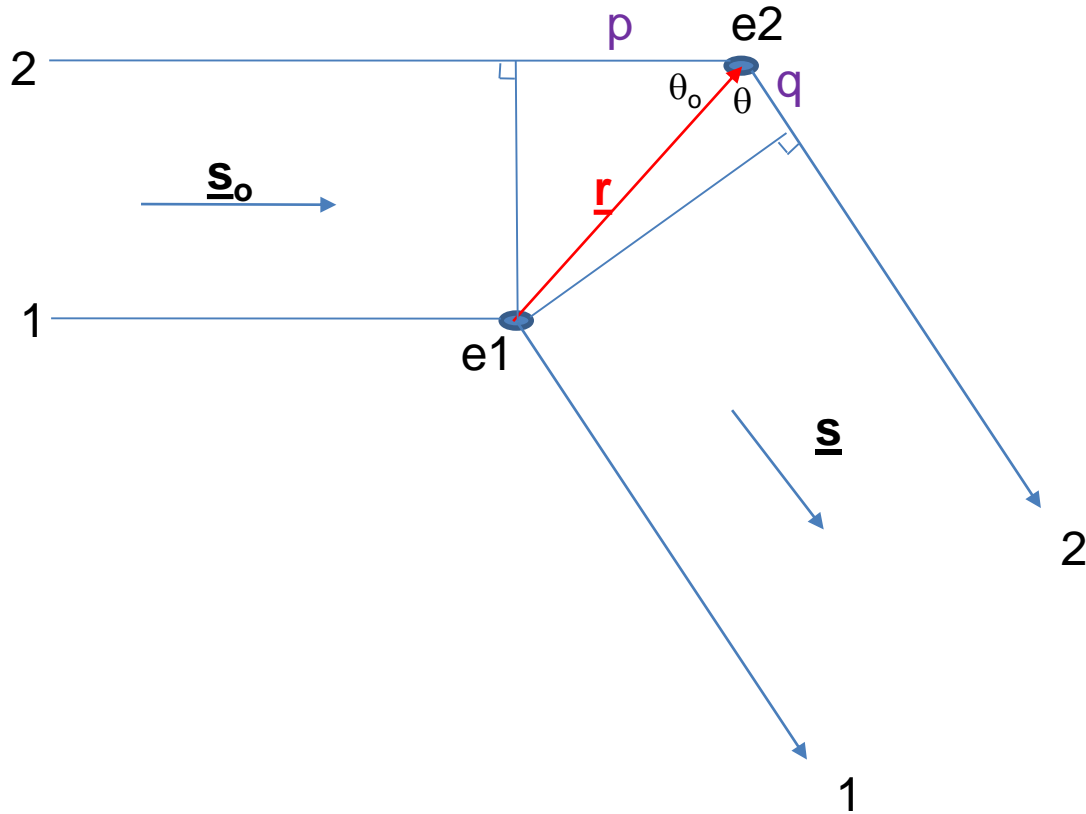


Esta diferença de fase é $-2\pi(p+q)/\lambda$

$$\begin{aligned}\underline{r} \cdot \underline{s}_o &= |r||s| \cos(\theta_o) \\ &= (|r|/\lambda) \cos(\theta_o) \\ \lambda \underline{r} \cdot \underline{s}_o &= |r| \cos(\theta_o) = p\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\underline{r} \cdot \underline{s} &= -|r||s| \cos(\theta) \\ &= -(|r|/\lambda) \cos(\theta) \\ -\lambda \underline{r} \cdot \underline{s} &= |r| \cos(\theta) = q\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}p + q &= \lambda \underline{r} \cdot \underline{s}_o - \lambda \underline{r} \cdot \underline{s} \\ &= \lambda \underline{r} \cdot (\underline{s}_o - \underline{s})\end{aligned}$$



Esta diferença de fase é

$$-2\pi(p+q)/\lambda$$

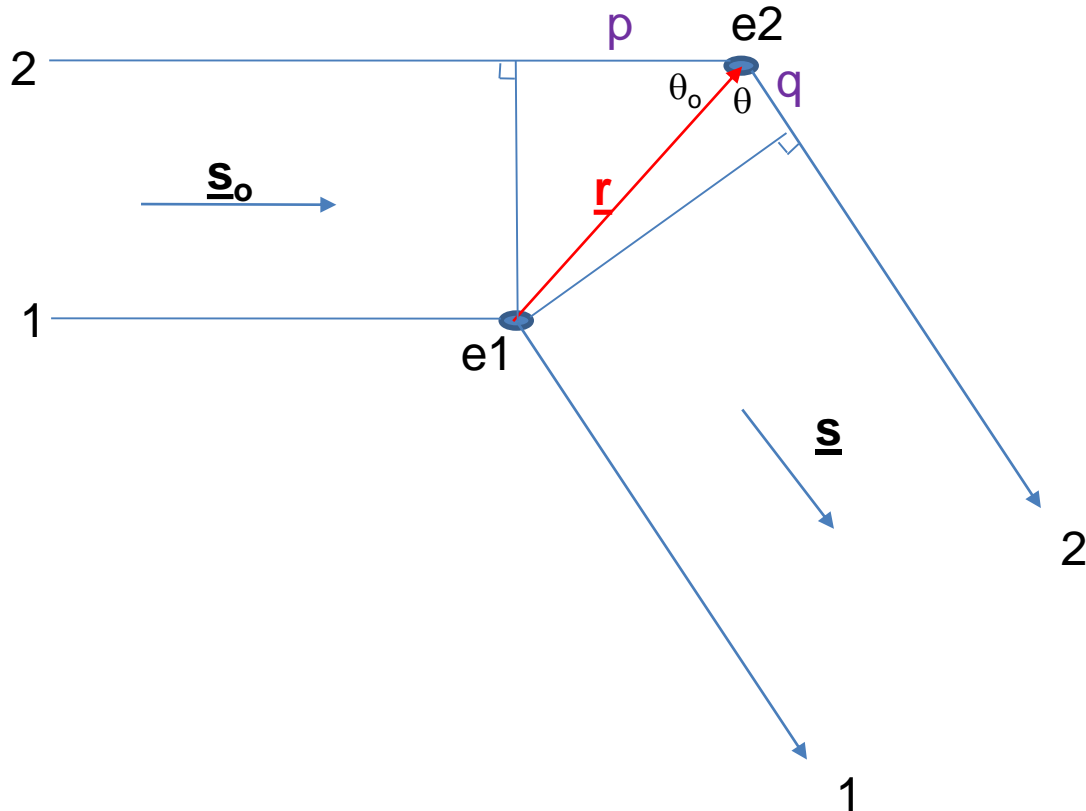
$$= -2\pi \lambda \underline{r} \cdot (\underline{s}_o - \underline{s}) / \lambda$$

$$= 2\pi \underline{r} \cdot (\underline{s} - \underline{s}_o)$$

$$\begin{aligned}\underline{r} \cdot \underline{s}_o &= |r||s| \cos(\theta_o) \\ &= (|r|/\lambda) \cos(\theta_o) \\ \lambda \underline{r} \cdot \underline{s}_o &= |r| \cos(\theta_o) = p\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\underline{r} \cdot \underline{s} &= -|r||s| \cos(\theta) \\ &= -(|r|/\lambda) \cos(\theta) \\ -\lambda \underline{r} \cdot \underline{s} &= |r| \cos(\theta) = q\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}p + q &= \lambda \underline{r} \cdot \underline{s}_o - \lambda \underline{r} \cdot \underline{s} \\ &= \lambda \underline{r} \cdot (\underline{s}_o - \underline{s})\end{aligned}$$



Esta diferença de fase é $-2\pi(p+q)/\lambda$

$$= -2\pi \lambda \underline{r} \cdot (\underline{s}_o - \underline{s}) / \lambda$$

$$= 2\pi \underline{r} \cdot (\underline{s} - \underline{s}_o)$$

$$= 2\pi \underline{r} \cdot \underline{s}$$

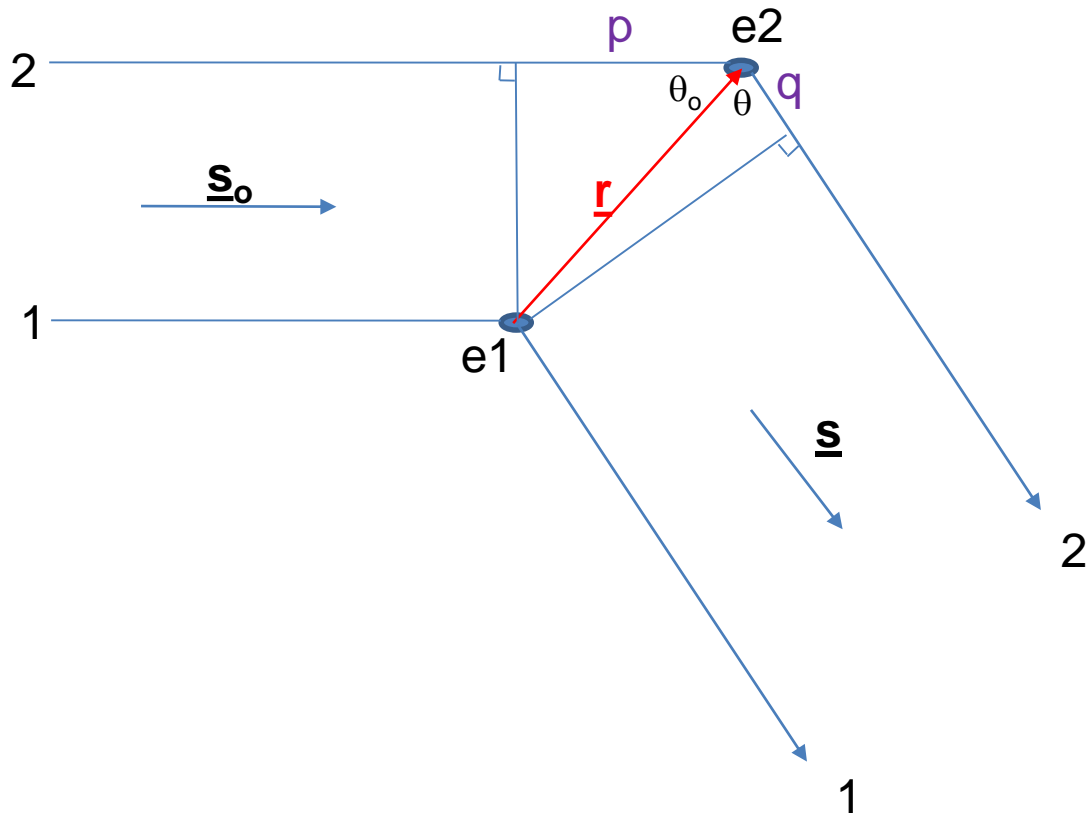
Se e1 está na origem e a fase da onda 1 é definida como zero.

Então a fase da onda 2 espalhada pela e2 na posição \underline{r} é $\alpha = 2\pi \underline{r} \cdot \underline{s}$

$$\underline{\mathbf{S}} = \underline{\mathbf{s}} - \underline{\mathbf{s}}_0$$

$$|\underline{\mathbf{S}}| = S = 2\sin(\theta)/\lambda$$

Lembrando que: O vetor de espalhamento $\underline{\mathbf{S}}$ descreve a mudança de direção da onda

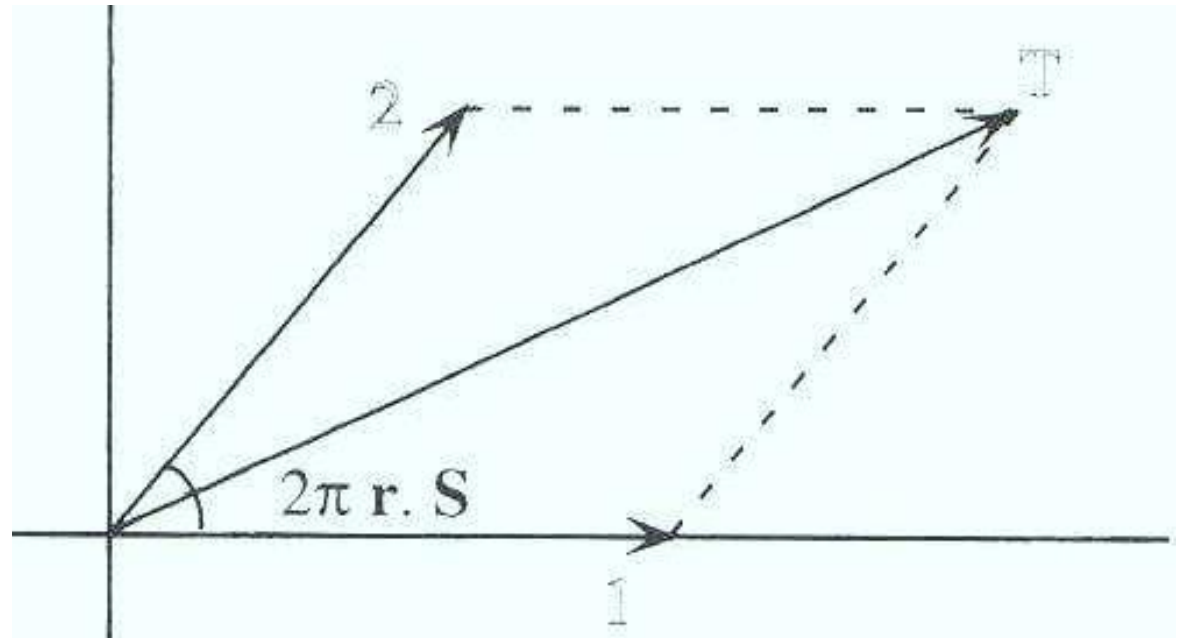


Se e1 está na origem e a fase da onda 1 é definida como zero.
Então a fase da onda 2 espalhada pela e2 na posição $\underline{\mathbf{r}}$ é $\alpha = 2\pi\underline{\mathbf{r}} \cdot \underline{\mathbf{S}}$

Vamos calcular a soma das ondas espalhadas pelos dois elétrons

Um dos elétrons está na origem com $\underline{r} = 0$ e fase $\alpha_1 = 0$

A segunda onda tem fase $\alpha_2 = 2\pi \underline{r} \cdot \underline{S}$

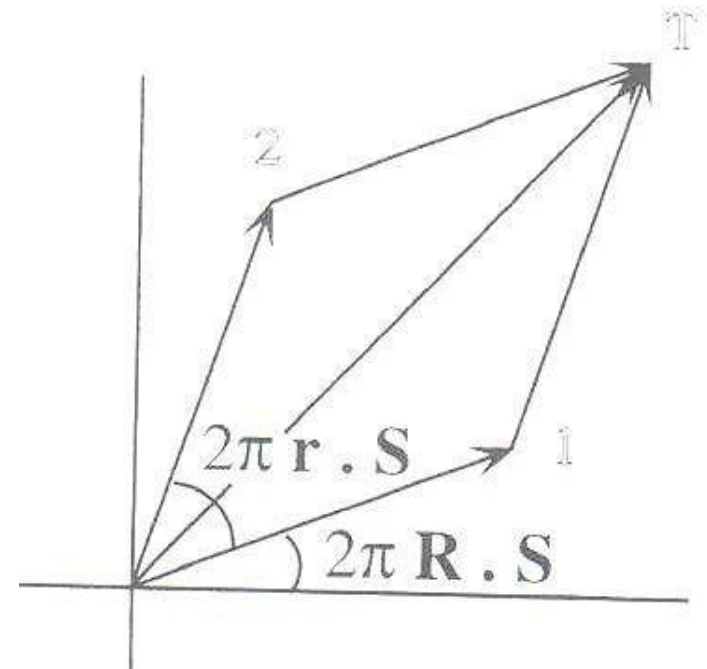
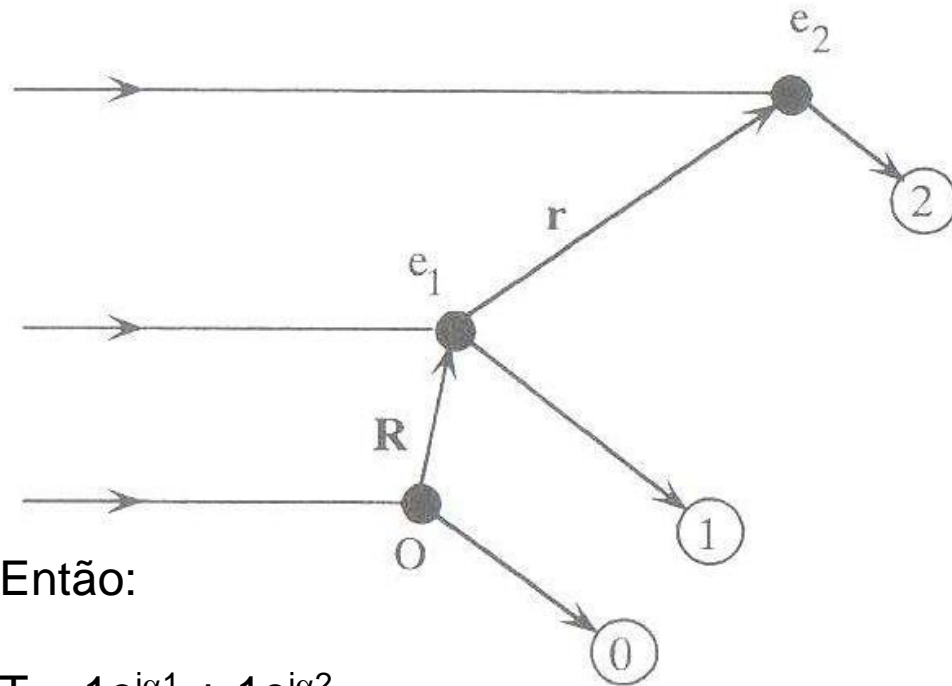


Se as duas ondas têm amplitudes iguais ($|A|= 1$)

Então:

$$\begin{aligned} T &= 1e^{i\alpha_1} + 1e^{i\alpha_2} \\ &= 1e^{ix0} + 1e^{i2\pi \underline{r} \cdot \underline{S}} \\ &= 1 + 1e^{i2\pi \underline{r} \cdot \underline{S}} \end{aligned}$$

Se o par de elétrons está agora deslocada do origem por um vetor \underline{R}
a fase da onda espalhada por cada elétron muda
para $2\pi\underline{R}\cdot\underline{S}$ e $2\pi(\underline{R}+\underline{r})\cdot\underline{S}$



Então:

$$\begin{aligned}
 T &= 1e^{i\alpha_1} + 1e^{i\alpha_2} \\
 &= 1e^{i2\pi\underline{R}\cdot\underline{S}} + 1e^{i2\pi(\underline{R}+\underline{r})\cdot\underline{S}} \\
 &= e^{i2\pi\underline{R}\cdot\underline{S}}(1 + 1e^{i2\pi\underline{r}\cdot\underline{S}})
 \end{aligned}$$

Conclusão: mudança de origem para \underline{R} muda todas as fases por $2\pi\underline{R}\cdot\underline{S}$ mas não muda a amplitude (intensidade) da onda T

Em resumo até agora:

Ondas da forma $A\cos(\omega t + \alpha)$ podem ser descritos como vetores no plano complexo (Diagrama de Argand)

$$\mathbf{A} = A\cos\alpha + i\sin\alpha = Ae^{i\alpha} \quad \text{onde } A = |\mathbf{A}|$$

S é o vetor de espalhamento de uma onda refletida por um plano imaginário (plano de reflexão ou de Bragg ou de Miller) por um ângulo θ .

$$|\mathbf{S}| = S = 2\sin\theta/\lambda \quad \mathbf{S} \text{ é perpendicular ao plano de reflexão}$$

Uma onda espalhada por um elétron na posição \mathbf{r} tem fase $\alpha = 2\pi\mathbf{r}\cdot\mathbf{s}$ em relação a um elétron na origem (que tem fase = 0).

Parte 2

**Espalhamento
por um átomo,
por uma célula unitária,
e por um cristal**

Espalhamento por um átomo: $\underline{f} = f e^{2\pi i \underline{r} \cdot \underline{S}}$

f = fator de espalhamento atômico

$$f = \int \rho(\underline{r}) e^{2\pi i \underline{r} \cdot \underline{S}} d\underline{r}$$

$$= \int \rho(\underline{r}) [e^{2\pi i \underline{r} \cdot \underline{S}} + e^{-2\pi i \underline{r} \cdot \underline{S}}] / 2 d\underline{r}$$

$$= \int \rho(\underline{r}) [\cos(2\pi \underline{r} \cdot \underline{S}) + i \sin(2\pi \underline{r} \cdot \underline{S}) + \cos(-2\pi \underline{r} \cdot \underline{S}) + i \sin(-2\pi \underline{r} \cdot \underline{S})] / 2 d\underline{r}$$

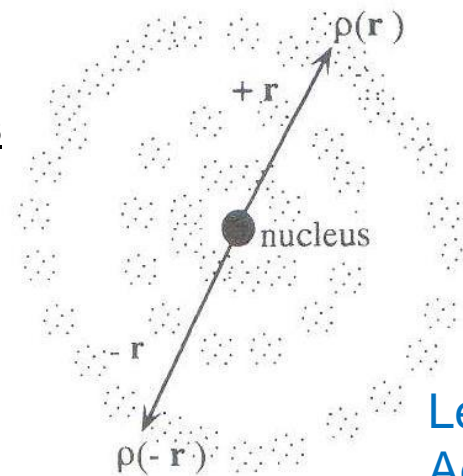
$$= \int \rho(\underline{r}) \cos(2\pi \underline{r} \cdot \underline{S})$$

Isso significa que:

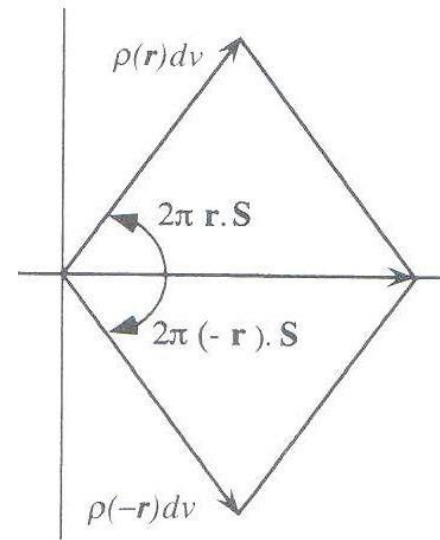
- o espalhamento por um átomo é sempre real
(as partes imaginárias se cancelam)

- o valor de f é proporcional ao número de elétrons ($\int \rho(\underline{r})$)

- quando $|\underline{S}| = 2 \sin \theta / \lambda$ aumenta, θ aumenta e $|f|$ diminui

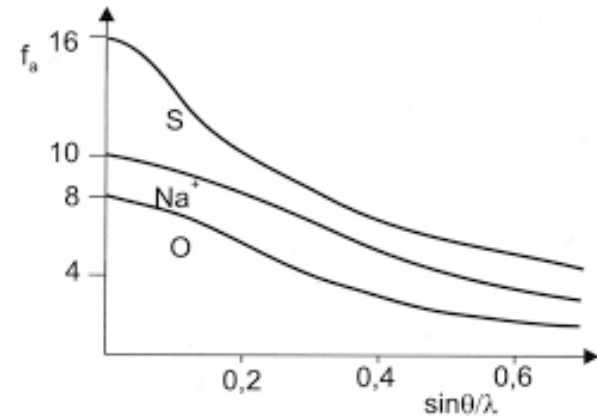
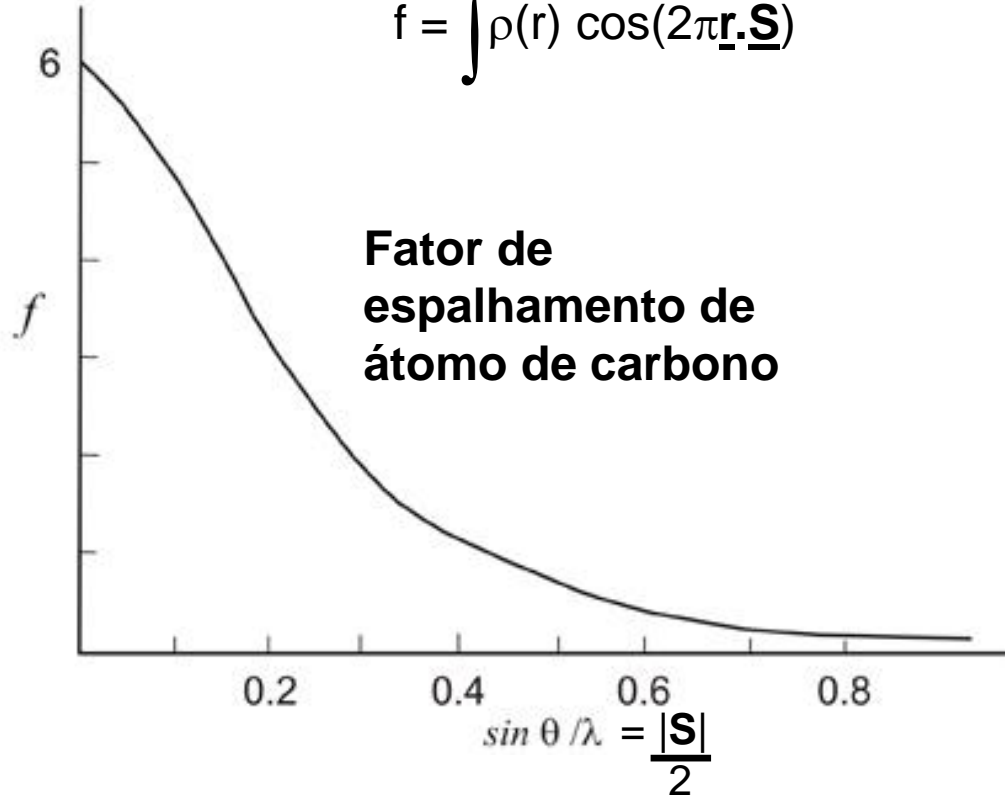


Lembrando que:
 $A e^{i\alpha} = A \cos(\alpha) + i A \sin(\alpha)$
 $\cos(x) = \cos(-x)$
 $\sin(-x) = -\sin(x)$



$$\underline{f} = f e^{2\pi i \underline{r} \cdot \underline{S}}$$

$$f = \int \rho(r) \cos(2\pi \underline{r} \cdot \underline{S})$$



unidades de $1/\lambda$

Quando $|\underline{S}|$ é pequeno, f é máximo
 Quando $|\underline{S}|$ é grande, f é pequeno
 Notar que quando $\theta = \pi/2$, $|\underline{S}| = 2/\lambda$

Onda espalhada por um átomo:

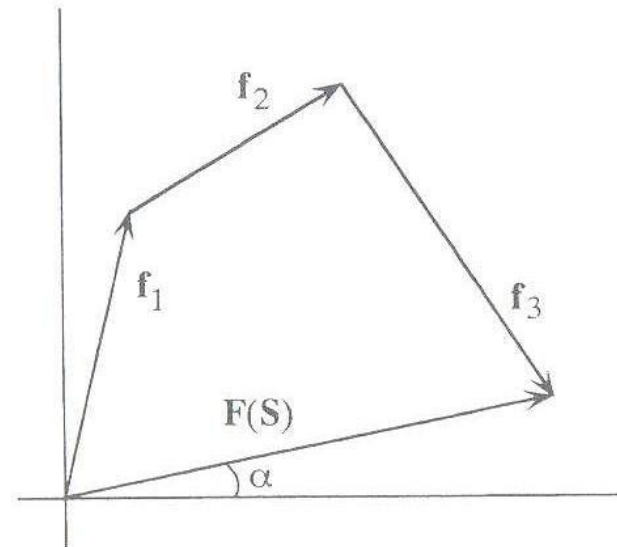
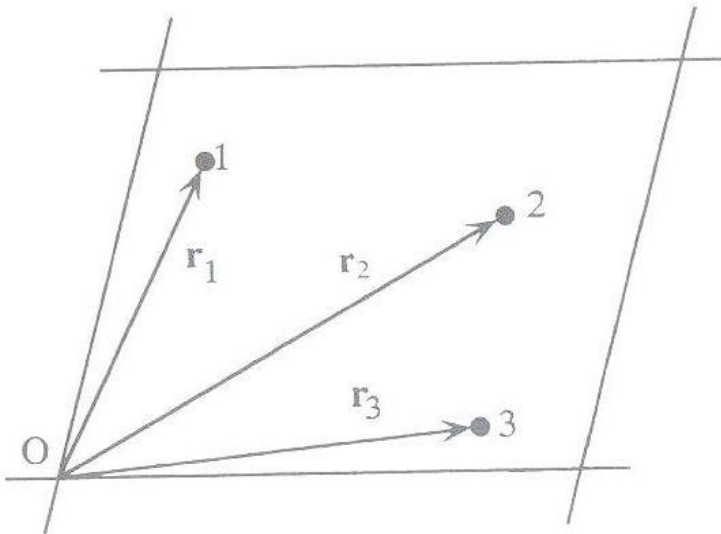
$$\underline{f} = f e^{2\pi i \underline{r} \cdot \underline{S}}$$

Onda espalhada por uma célula unitária

(contendo muitos átomos) na direção \underline{S}
é chamada um fator de estrutura:

$$\underline{F}(\underline{S}) = \sum \underline{f}_j$$

$$\underline{F}(\underline{S}) = \sum f_j e^{2\pi i \underline{r}_j \cdot \underline{S}}$$



Espalhamento por uma outra célula unitária

Uma célula unitária tem vetores de translação \underline{a} , \underline{b} e \underline{c}
 e o cristal tem muitas células unitárias:
 n_1 na direção \underline{a} , n_2 na direção \underline{b} e n_3 na direção \underline{c}

Se uma das células unitárias tem sua origem na origem da rede cristalina

Seu fator de estrutura na direção \underline{s} é: $\underline{F}(\underline{S}) = \sum f_j e^{2\pi i \underline{r}_j \cdot \underline{S}}$

As origens das outras células unitárias têm coordenados $t\underline{a} + u\underline{b} + v\underline{c}$
 Em que t , u , e v são números inteiros.

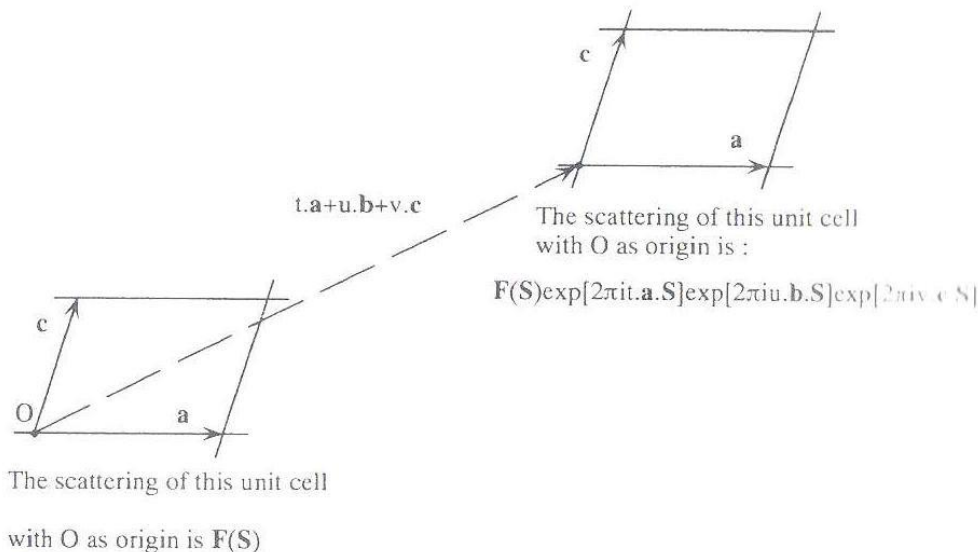
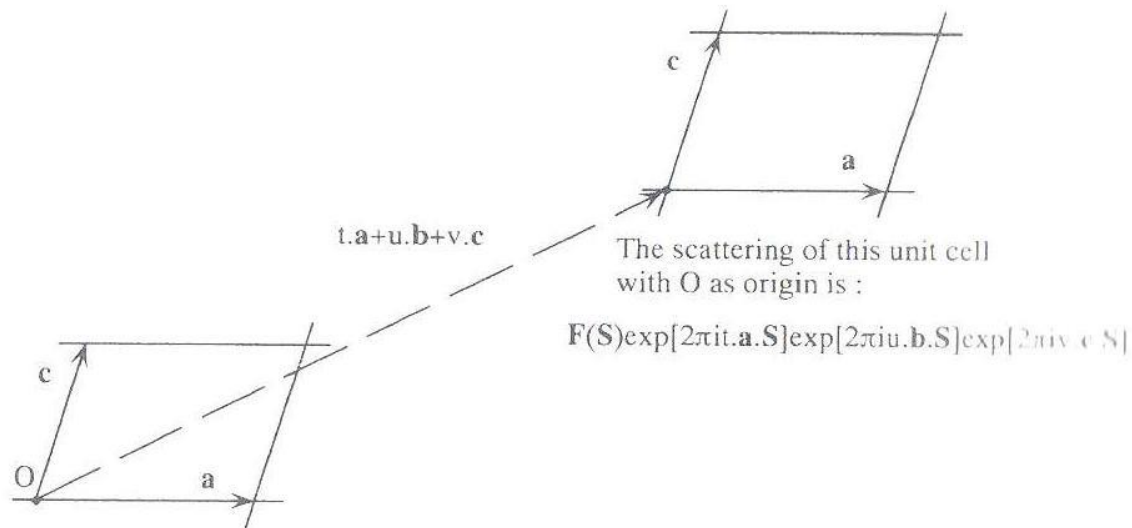


Figure 4.14. A crystal contains a large number of identical unit cells. Only two of them are drawn in this figure.

Espalhamento por uma outra célula unitária



Seu fator de estrutura é

$$\underline{F}(\underline{S})_{t,u,v} = \underline{F}(\underline{S}) \times e^{2\pi i(t\underline{a} + u\underline{b} + v\underline{c}) \cdot \underline{S}}$$

$$\underline{F}(\underline{S})_{t,u,v} = \underline{F}(\underline{S}) \times e^{2\pi i t \underline{a} \cdot \underline{S}} \times e^{2\pi i u \underline{b} \cdot \underline{S}} \times e^{2\pi i v \underline{c} \cdot \underline{S}}$$

$$\underline{F}(\underline{S})_{t,u,v} = \sum (f_j e^{2\pi i \underline{r}_j \cdot \underline{S}} \times e^{2\pi i t \underline{a} \cdot \underline{S}} \times e^{2\pi i u \underline{b} \cdot \underline{S}} \times e^{2\pi i v \underline{c} \cdot \underline{S}})$$

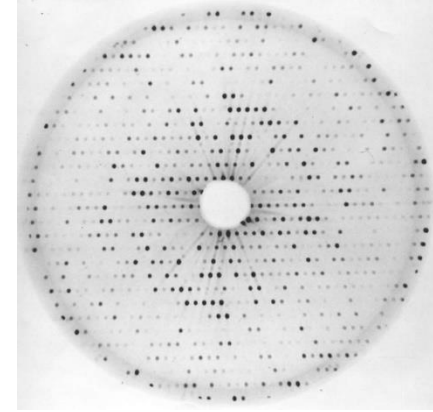
Espalhamento por um cristal com $(n_1 n_2 n_3)$ células unitárias

$$\underline{\mathbf{F}}(\underline{\mathbf{S}})_{t,u,v} = \underline{\mathbf{F}}(\underline{\mathbf{S}}) \times e^{2\pi i t \underline{\mathbf{a}} \cdot \underline{\mathbf{S}}} \times e^{2\pi i u \underline{\mathbf{b}} \cdot \underline{\mathbf{S}}} \times e^{2\pi i v \underline{\mathbf{c}} \cdot \underline{\mathbf{S}}}$$

Para obter a difração pelo cristal $\underline{\mathbf{K}}(\underline{\mathbf{S}})$,
somamos o espalhamento de todas as células unitárias
com respeito à única origem na rede cristalina.

$$\underline{\mathbf{K}}(\underline{\mathbf{S}}) = \underline{\mathbf{F}}(\underline{\mathbf{S}}) \times \sum_{t=0}^{n_1} e^{2\pi i t \underline{\mathbf{a}} \cdot \underline{\mathbf{S}}} \times \sum_{u=0}^{n_2} e^{2\pi i u \underline{\mathbf{b}} \cdot \underline{\mathbf{S}}} \times \sum_{v=0}^{n_3} e^{2\pi i v \underline{\mathbf{c}} \cdot \underline{\mathbf{S}}}$$

Espalhamento por um cristal



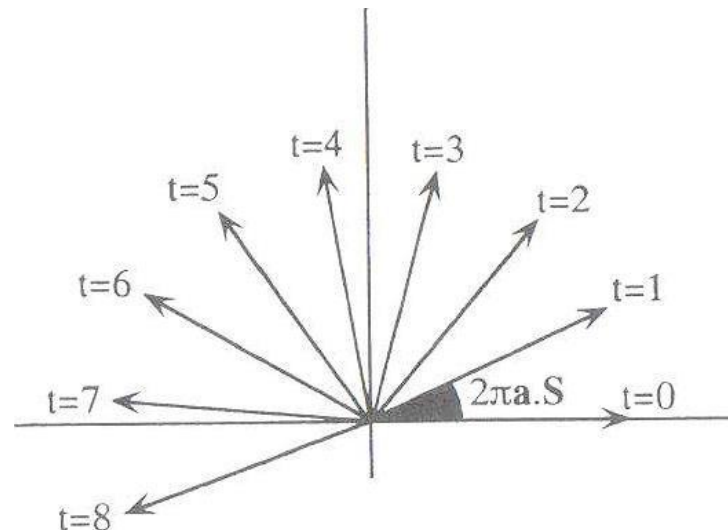
Difração pelo cristal $\underline{\mathbf{K}}(\underline{\mathbf{S}})$,

$$\underline{\mathbf{K}}(\underline{\mathbf{S}}) = \underline{\mathbf{F}}(\underline{\mathbf{S}}) \times \sum_{t=0}^{n_1} e^{2\pi i t \underline{\mathbf{a}} \cdot \underline{\mathbf{S}}} \times \sum_{u=0}^{n_2} e^{2\pi i u \underline{\mathbf{b}} \cdot \underline{\mathbf{S}}} \times \sum_{v=0}^{n_3} e^{2\pi i v \underline{\mathbf{c}} \cdot \underline{\mathbf{S}}}$$

Se n_1 , n_2 e n_3 são grandes, os vetores em cada elemento dos somatórios têm fases diferentes $\alpha = 2\pi t \underline{\mathbf{a}} \cdot \underline{\mathbf{S}} \quad 2\pi u \underline{\mathbf{b}} \cdot \underline{\mathbf{S}} \quad 2\pi v \underline{\mathbf{c}} \cdot \underline{\mathbf{S}}$

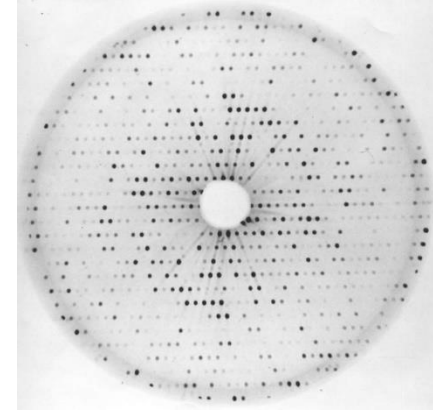
E tendem a cancelar.

Por isso as somas são quase sempre zero



Espalhamento por um cristal

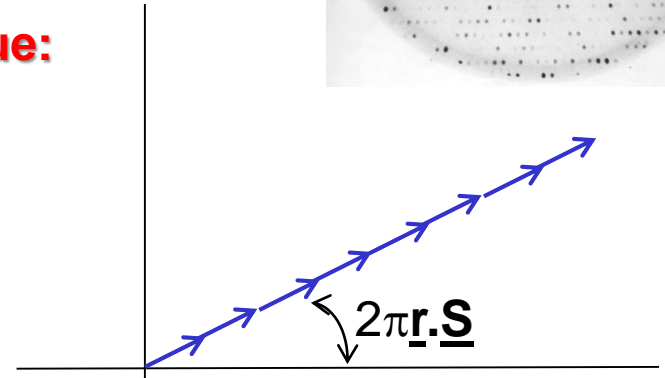
$$\underline{\mathbf{K}}(\underline{\mathbf{S}}) = \underline{\mathbf{F}}(\underline{\mathbf{S}}) \times \sum_{t=0}^{n_1} e^{2\pi i t \underline{\mathbf{a}} \cdot \underline{\mathbf{S}}} \times \sum_{u=0}^{n_2} e^{2\pi i u \underline{\mathbf{b}} \cdot \underline{\mathbf{S}}} \times \sum_{v=0}^{n_3} e^{2\pi i v \underline{\mathbf{c}} \cdot \underline{\mathbf{S}}}$$



K(S) = zero, com exceção do caso especial em que:

$$\underline{\mathbf{a}} \cdot \underline{\mathbf{S}} = h, \quad \underline{\mathbf{b}} \cdot \underline{\mathbf{S}} = k, \quad \underline{\mathbf{c}} \cdot \underline{\mathbf{S}} = l$$

Onde h, k, l são números inteiros



Nestes casos, todos os termos nos somatórios tem fases múltiplos de 2π

$$\sum_{t=0}^{n_1} e^{2\pi i t h} = n_1, \quad \sum_{u=0}^{n_2} e^{2\pi i u k} = n_2, \quad \sum_{v=0}^{n_3} e^{2\pi i v l} = n_3$$

Logo: $\underline{\mathbf{K}}(\underline{\mathbf{S}}) = (n_1 \times n_2 \times n_3) \underline{\mathbf{F}}(\underline{\mathbf{S}}) = N \sum f_j e^{2\pi i \underline{\mathbf{r}}_j \cdot \underline{\mathbf{S}}}$

Onde N é o número de células unitárias no cristal

Espalhamento por um cristal

Condição de Laue

Todas as células unitárias espalham em fase somente quando:

$$\underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{a}} = h$$

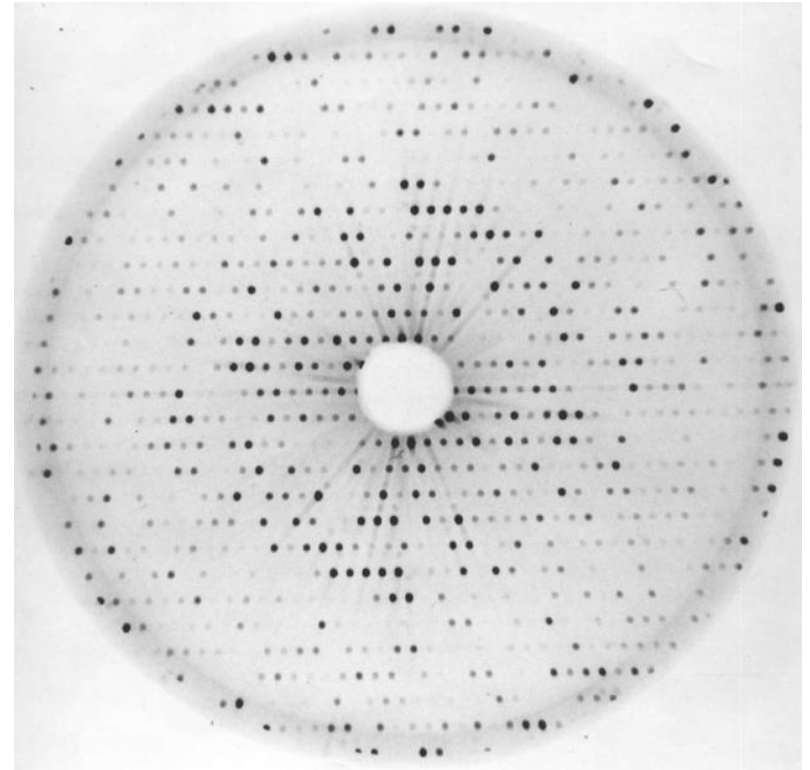
$$\underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{b}} = k$$

$$\underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{c}} = l \quad \text{onde } h, k \text{ e } l \text{ são números inteiros.}$$

Neste caso, $\underline{\mathbf{K}}(\underline{\mathbf{S}})$ é proporcional a $\underline{\mathbf{F}}(\underline{\mathbf{S}})$ e ao número de células unitárias (N) no cristal

$$\begin{aligned} \underline{\mathbf{K}}(\underline{\mathbf{S}}) &= (n_1 x n_2 x n_3) \underline{\mathbf{F}}(\underline{\mathbf{S}}) \\ &= N \sum f_j e^{2\pi i \underline{\mathbf{r}} \cdot \underline{\mathbf{S}}} \end{aligned}$$

As equações de Laue explicam a observação que reflexões são produzidas por interferência construtiva quando a diferença de fase entre as ondas derivadas de todas as células unitárias são múltiplas de 2π .



Parte 3:

A Construção da Rede Recíproca

Espalhamento por um cristal

$$\underline{\mathbf{K}}(\underline{\mathbf{S}}) = (n_1 x n_2 x n_3) \underline{\mathbf{F}}(\underline{\mathbf{S}}) = N \sum f_j e^{2\pi i \underline{\mathbf{r}} \cdot \underline{\mathbf{S}}}$$

Condição de Laue

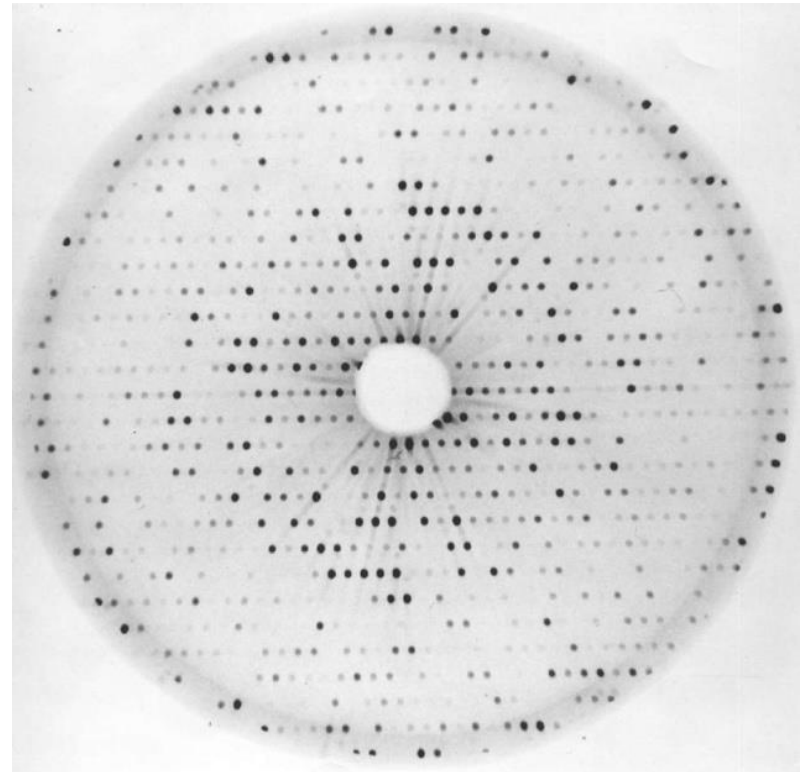
Todas as células unitárias espalham em fase somente quando:

$$\underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{a}} = h$$

$$\underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{b}} = k$$

$$\underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{c}} = l \quad \text{onde } h, k \text{ e } l \text{ são números inteiros.}$$

As equações de Laue explicam a observação que reflexões são produzidas por interferência construtiva quando a diferença de fase entre as ondas derivadas de todas as células unitárias são múltiplas de 2π .



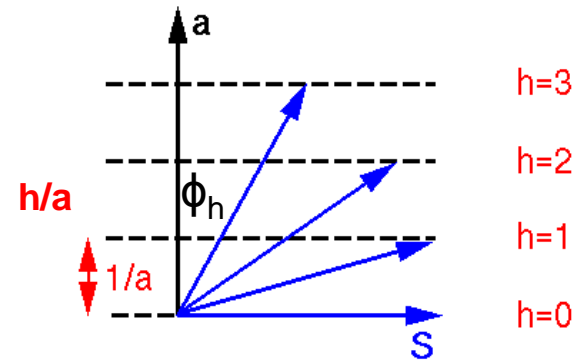
$$\underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{a}} = h \quad \underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{b}} = k \quad \underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{c}} = l \quad h, k, l \text{ são números inteiros}$$

$$\underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{a}} = h = |\mathbf{S}| |\mathbf{a}| \cos \phi_h \quad \text{onde } \phi \text{ é o ângulo entre } \underline{\mathbf{S}} \text{ e } \underline{\mathbf{a}}$$

$$h/|\mathbf{a}| = |\mathbf{S}| \cos \phi_h = \text{projecção de } \underline{\mathbf{S}} \text{ no } \underline{\mathbf{a}}$$

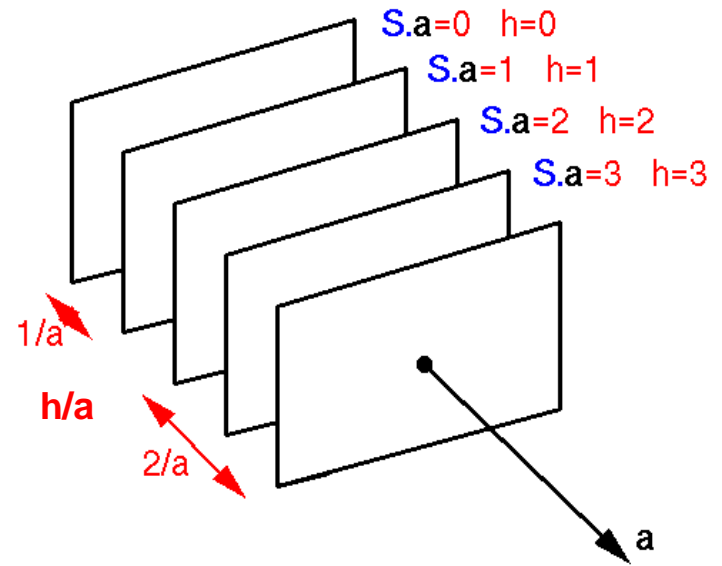
$\underline{\mathbf{S}}$ é um vetor com unidades em “espaço recíproco”

Interferência construtiva somente ocorre quando o ângulo definida por $\underline{\mathbf{S}}$ satisfaz as equações de Laue.



Em uma dimensão

A interpretação física da condição $\underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{a}} = h$, é que o vetor de espalhamento $\underline{\mathbf{S}}$ é estrangido a terminar em um dos planos em espaço recíproco que são perpendiculares à direção $\underline{\mathbf{a}}$ e separados por uma distancia inversa de $1/a$:



$1/a, 2/a, 3/a, \dots h/a$ da origem do vetor $\underline{\mathbf{S}}$.

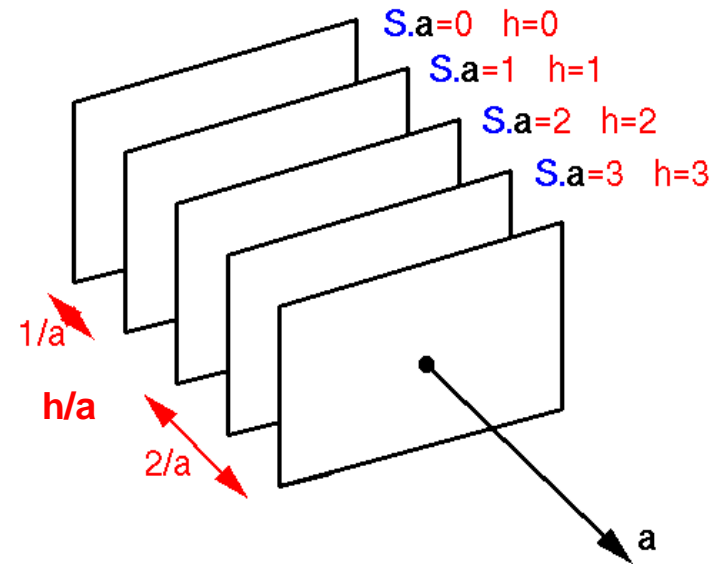
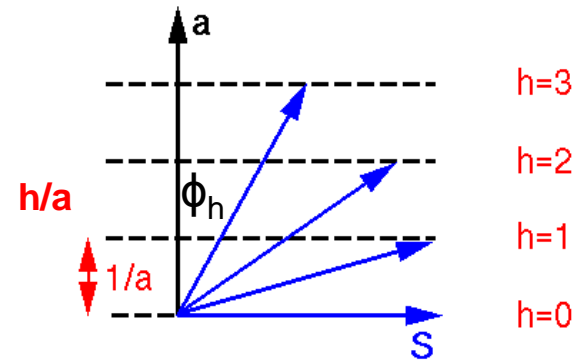
$$\underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{a}} = h \quad \underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{b}} = k \quad \underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{c}} = l \quad h, k, l \text{ são números inteiros}$$

$$\underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{a}} = h = |\underline{\mathbf{S}}| |\underline{\mathbf{a}}| \cos \phi_h \quad \text{onde } \phi \text{ é o ângulo entre } \underline{\mathbf{S}} \text{ e } \underline{\mathbf{a}}$$

$$h/|\underline{\mathbf{a}}| = |\underline{\mathbf{S}}| \cos \phi_h = \text{projecção de } \underline{\mathbf{S}} \text{ no } \underline{\mathbf{a}}$$

$\underline{\mathbf{S}}$ é um vetor com unidades em “espaço recíproco”

Interferência construtiva somente ocorre quando o ângulo definida por $\underline{\mathbf{S}}$ satisfaz as equações de Laue.



Em três dimensões

$$\underline{\mathbf{S}} = h/\underline{\mathbf{a}} + k/\underline{\mathbf{b}} + l/\underline{\mathbf{c}}$$

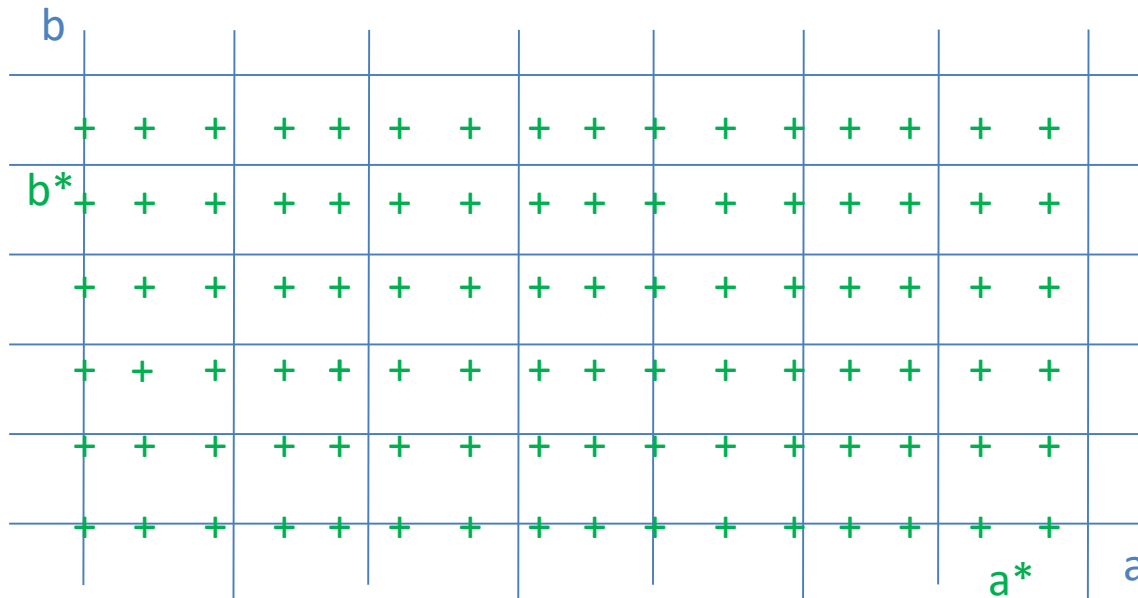
$$= h\underline{\mathbf{a}}^* + k\underline{\mathbf{b}}^* + l\underline{\mathbf{c}}^*$$

$$\text{Onde } \underline{\mathbf{a}}^* = 1/\underline{\mathbf{a}}, \quad \underline{\mathbf{b}}^* = 1/\underline{\mathbf{b}}, \quad \underline{\mathbf{c}}^* = 1/\underline{\mathbf{c}}$$

$$\underline{\mathbf{S}}_{hkl} = h/\underline{\mathbf{a}} + k/\underline{\mathbf{b}} + l/\underline{\mathbf{c}}$$

O vetor $\underline{\mathbf{S}}_{hkl}$ tem que terminar na intersecção de 3 conjuntos de planos *em espaço recíproco, espaçados* $1/a, 2/a, 3/a, \dots, 1/b, 2/b, 3/b, \dots$ and $1/c, 2/c, 3/c, \dots$

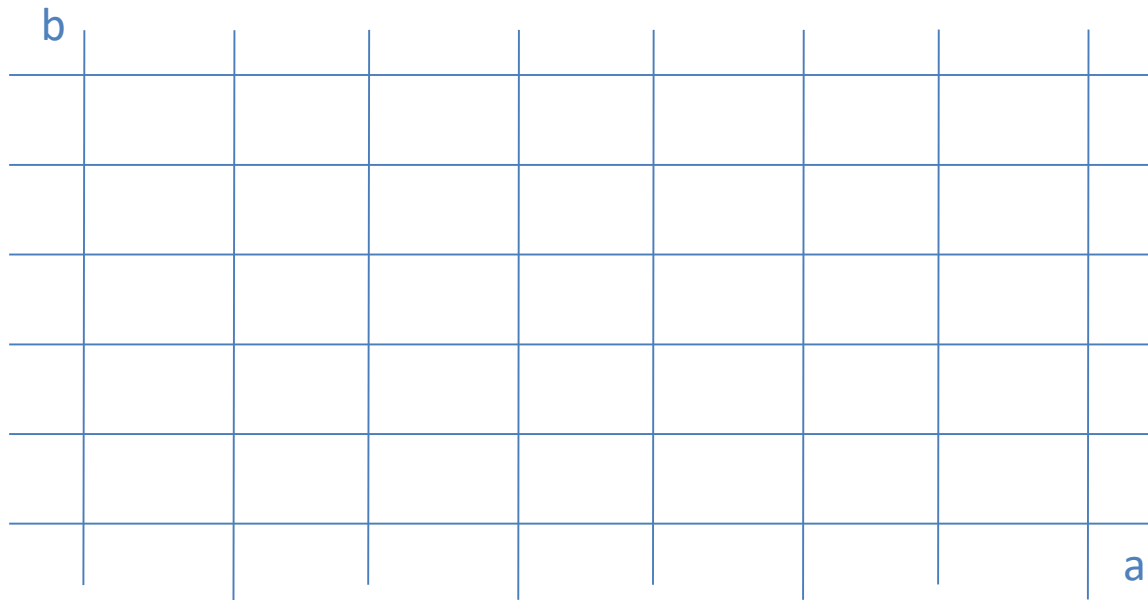
A intersecção dos 3 planos produz uma rede 3D de pontos no espaço recíproco. Esta rede é chamando a rede recíproca.



A Rede Recíproca é uma Descrição Gráfica da Solução da Condição de Laue
Cada ponto corresponde a um vetor de espalhamento $\underline{\mathbf{S}}_{hkl}$ que é perpendicular ao plano de reflexão e descreve a mudança de direção (θ) da onda espalhada.

Construção da Rede Recíproca

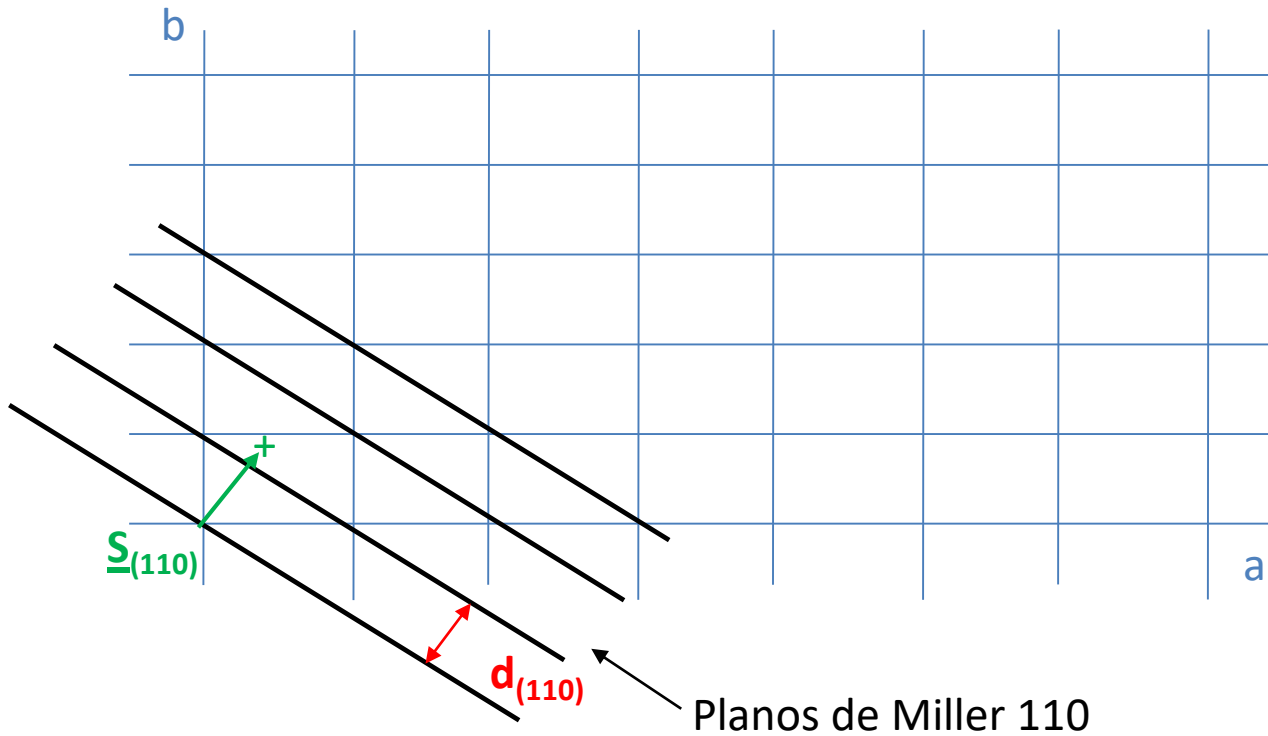
Rede real



Construção da Rede Recíproca

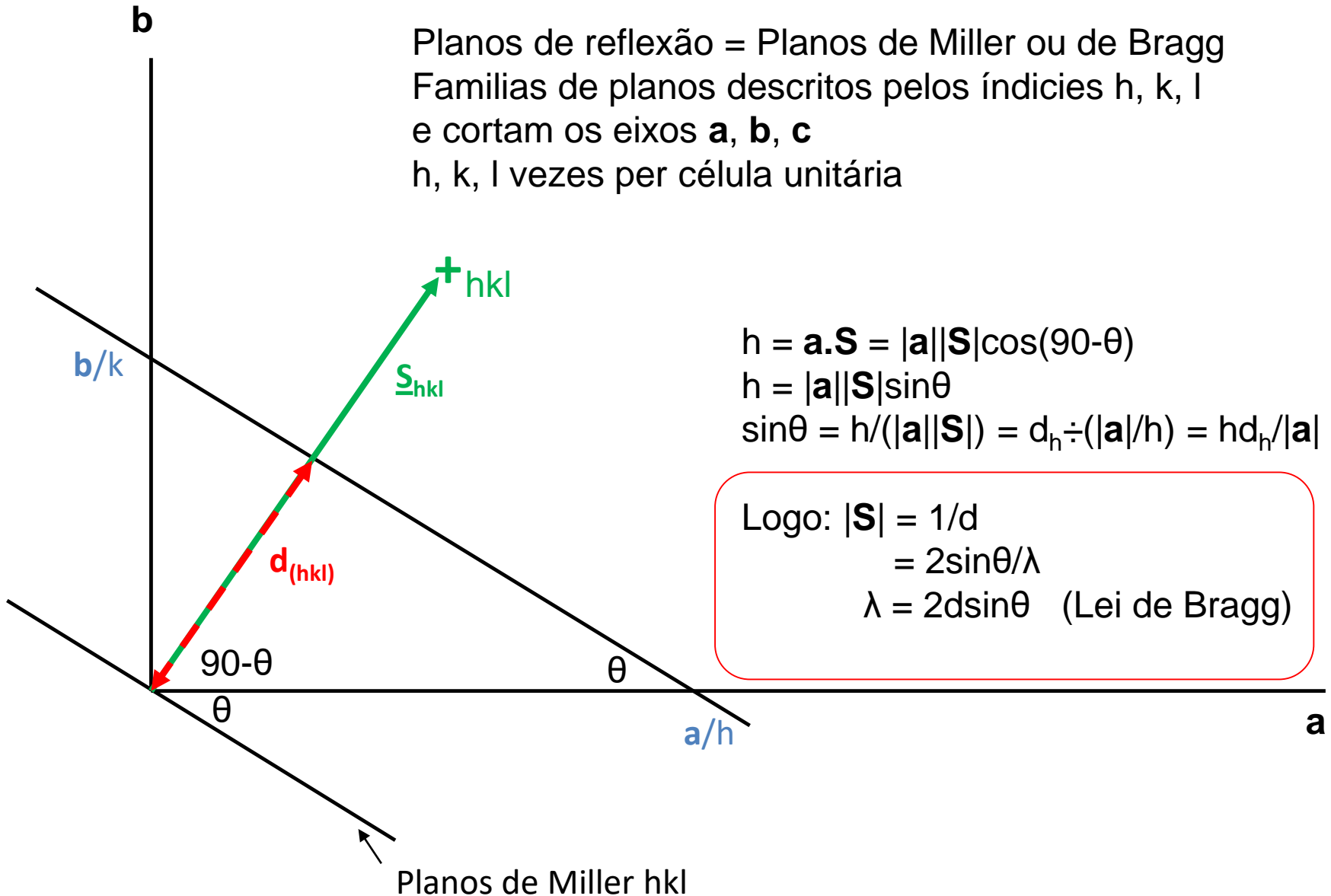
Planos de reflexão = Planos de Miller

São descritos pelos índices h, k, l e cortam os eixos a, b, c
 h, k, l vezes per célula unitária



Construção da Rede Recíproca

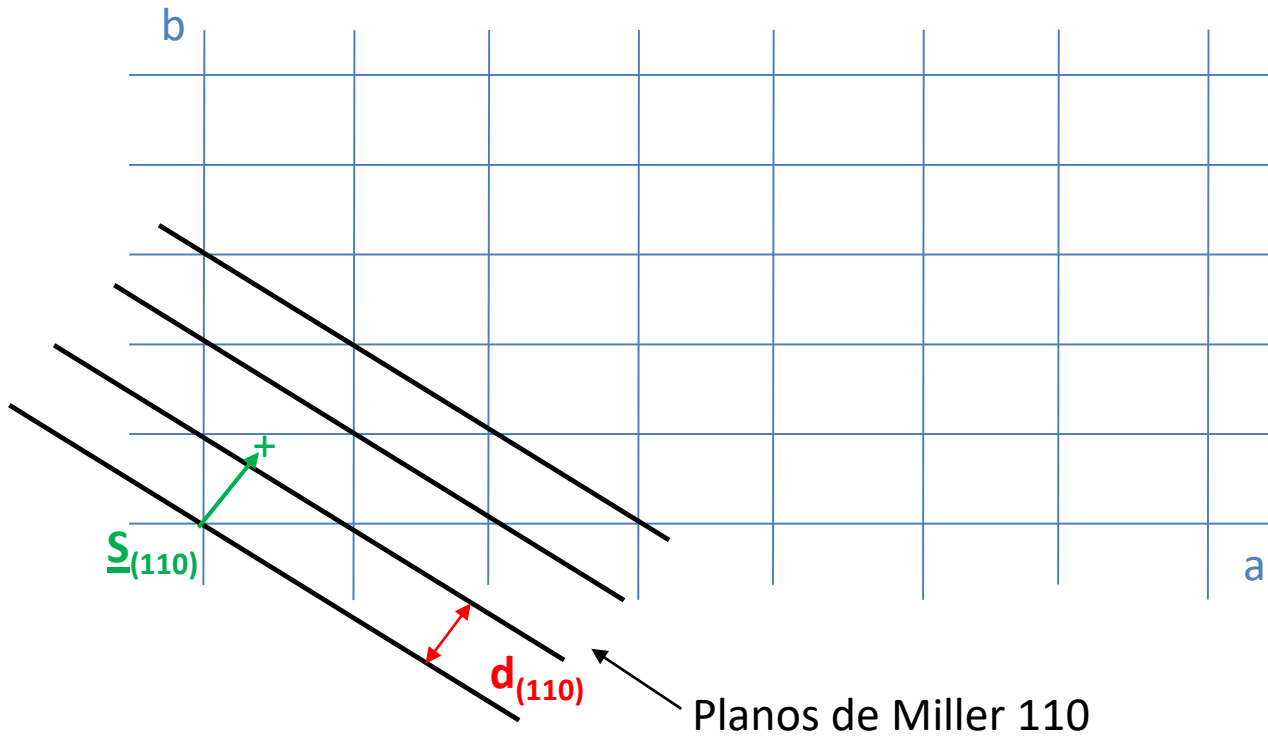
Planos de reflexão = Planos de Miller ou de Bragg
Famílias de planos descritos pelos índices h, k, l
e cortam os eixos a, b, c
 h, k, l vezes per célula unitária



Construção da Rede Recíproca

Planos de reflexão = Planos de Miller

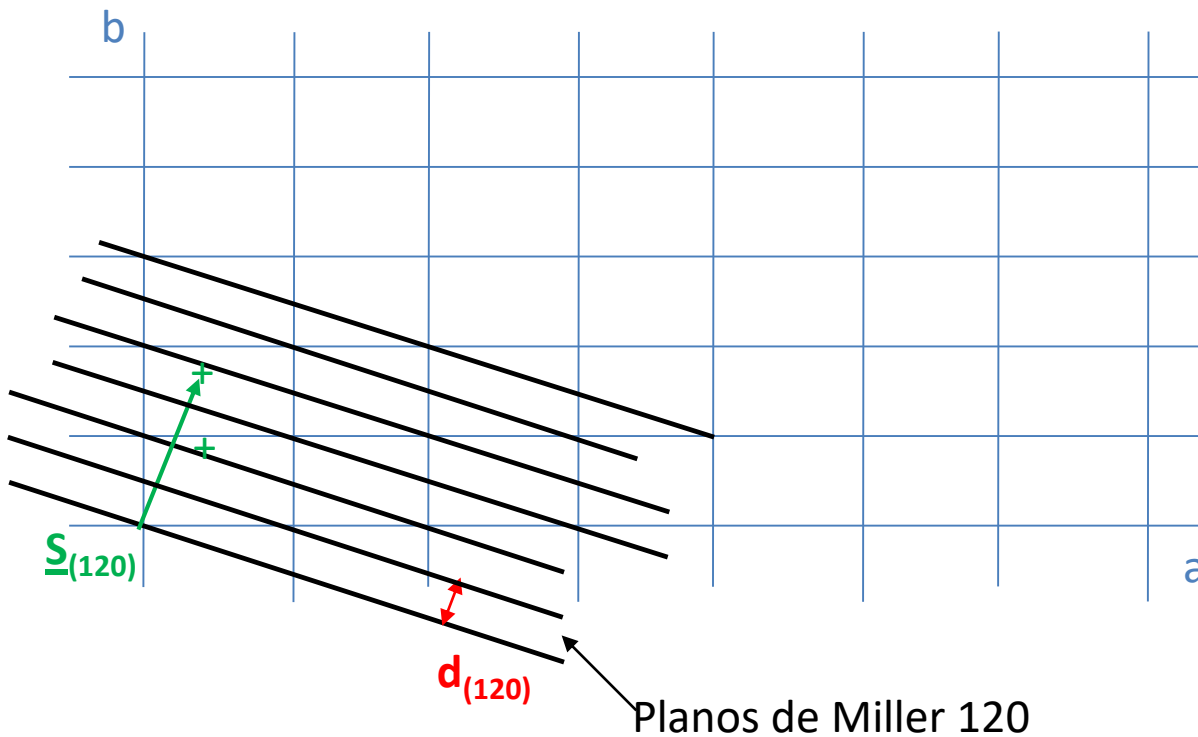
São descritos pelos índices h, k, l e cortam os eixos a, b, c
 h, k, l vezes per célula unitária



Construção da Rede Recíproca

Planos de reflexão = Planos de Miller

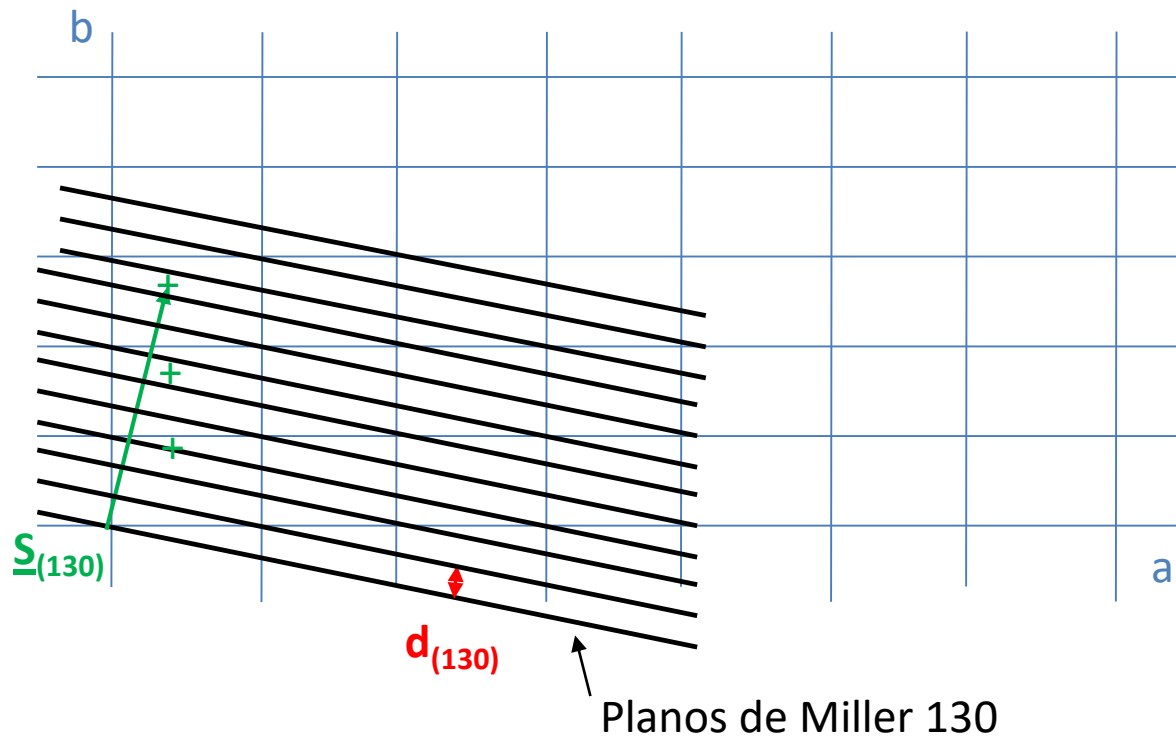
São descritos pelos índices h, k, l e cortam os eixos a, b, c
 h, k, l vezes per célula unitária



Construção da Rede Recíproca

Planos de reflexão = Planos de Miller

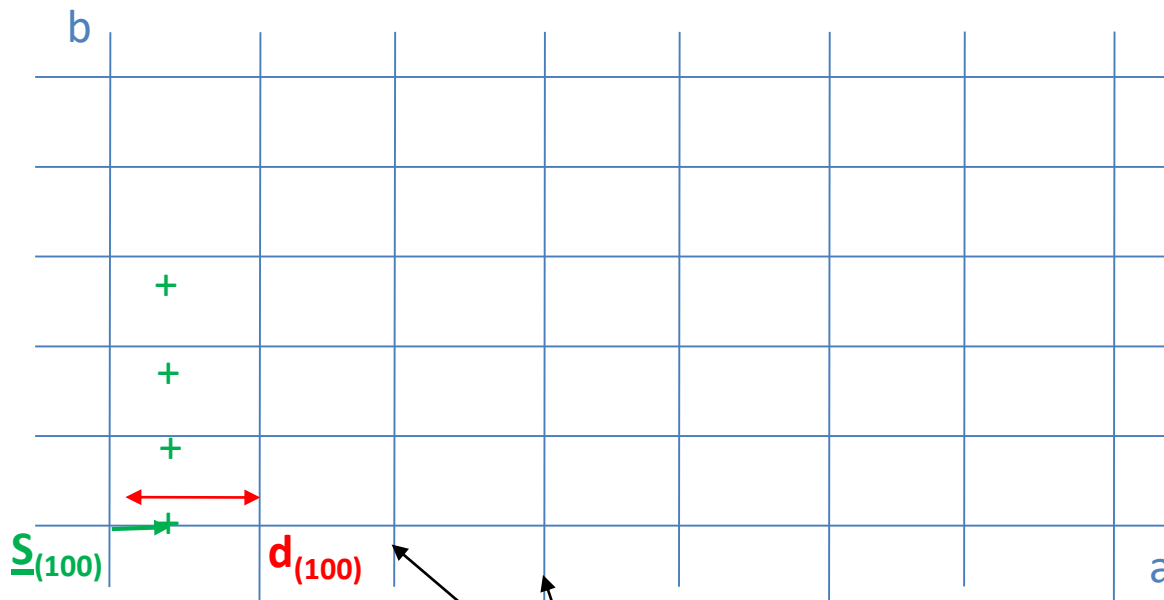
São descritos pelos índices h, k, l e cortam os eixos a, b, c
 h, k, l vezes per célula unitária



Construção da Rede Recíproca

Planos de reflexão = Planos de Miller

São descritos pelos índices h, k, l e cortam os eixos a, b, c
 h, k, l vezes per célula unitária

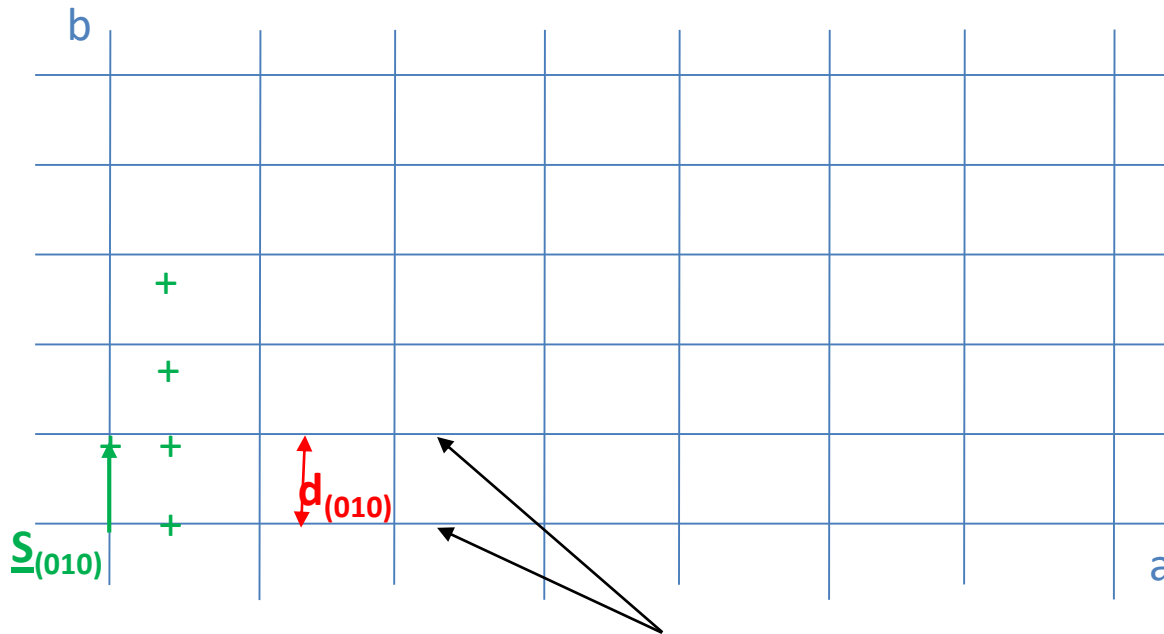


Planos de Miller 100

Construção da Rede Recíproca

Planos de reflexão = Planos de Miller

São descritos pelos índices h, k, l e cortam os eixos a, b, c
 h, k, l vezes per célula unitária

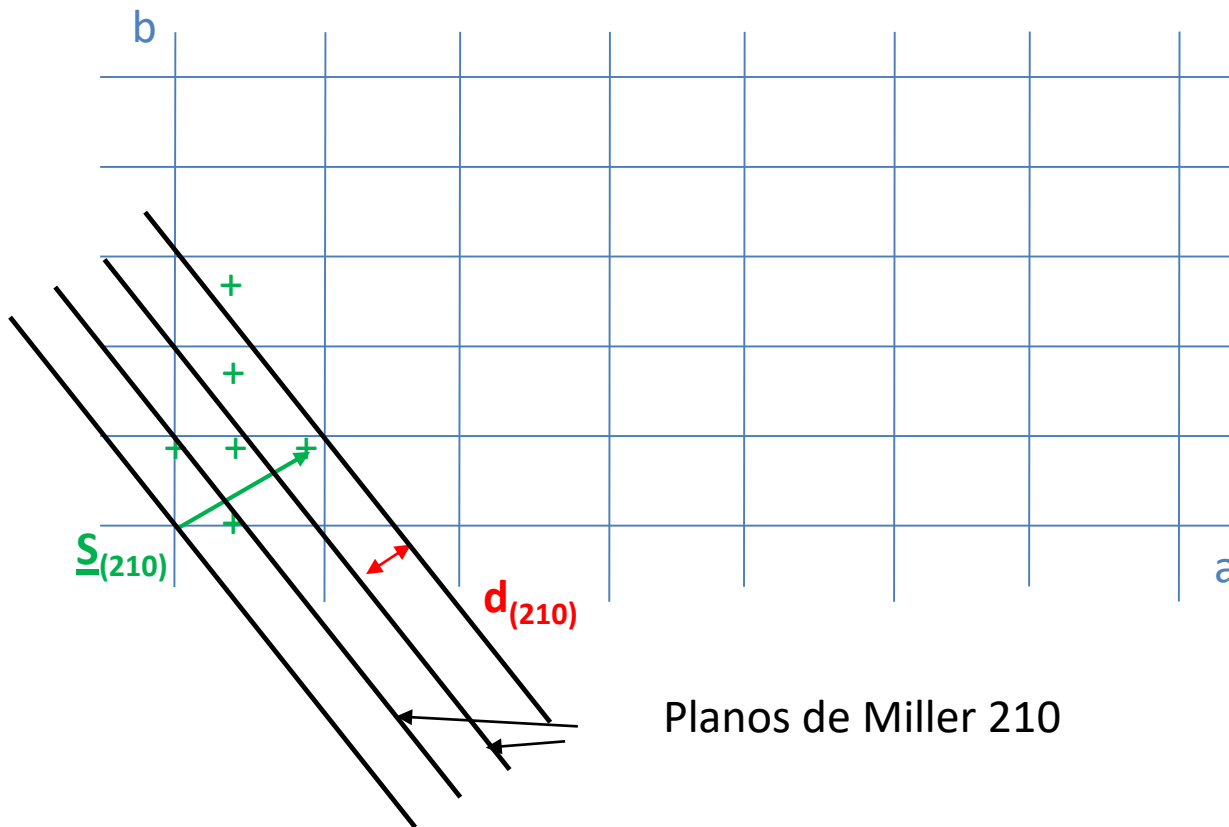


Planos de Miller 010

Construção da Rede Recíproca

Planos de reflexão = Planos de Miller

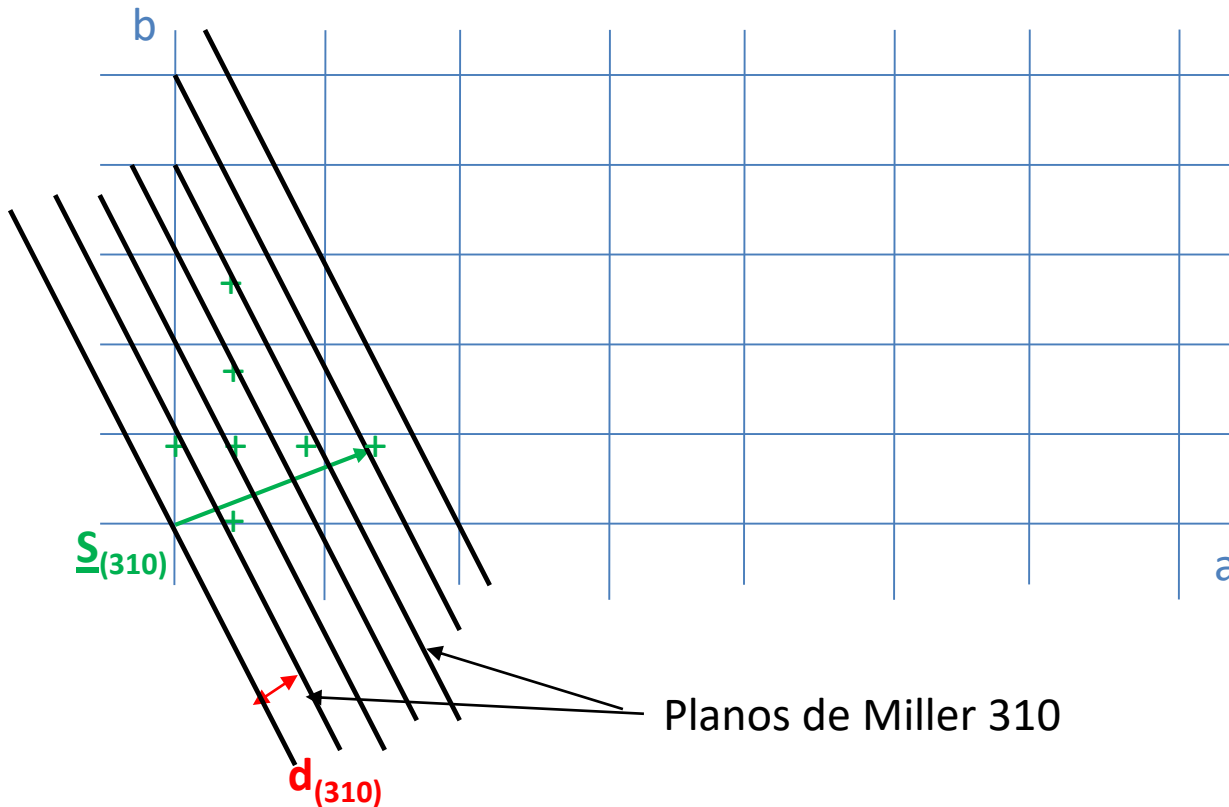
São descritos pelos índices h, k, l e cortam os eixos a, b, c
 h, k, l vezes per célula unitária



Construção da Rede Recíproca

Planos de reflexão = Planos de Miller

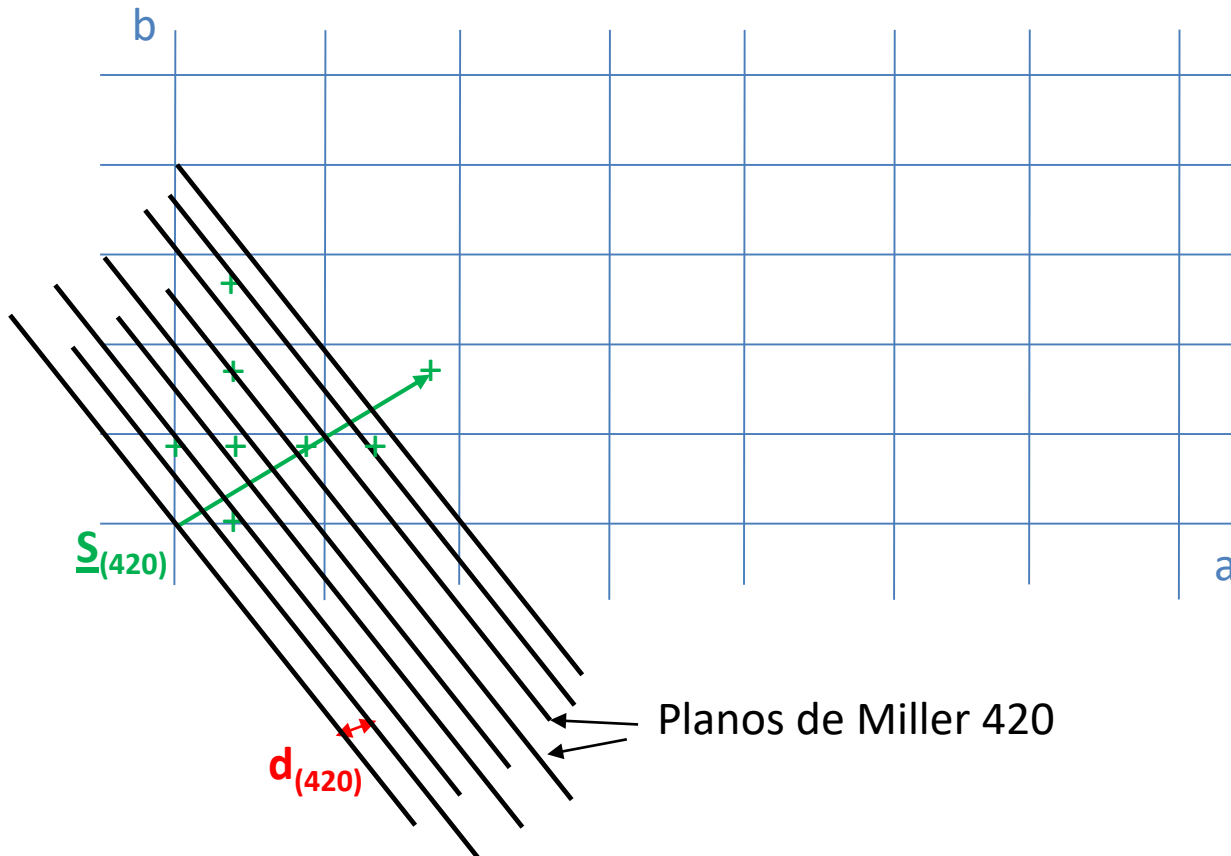
São descritos pelos índices h, k, l e cortam os eixos a, b, c
 h, k, l vezes per célula unitária



Construção da Rede Recíproca

Planos de reflexão = Planos de Miller

São descritos pelos índices h, k, l e cortam os eixos a, b, c
 h, k, l vezes per célula unitária

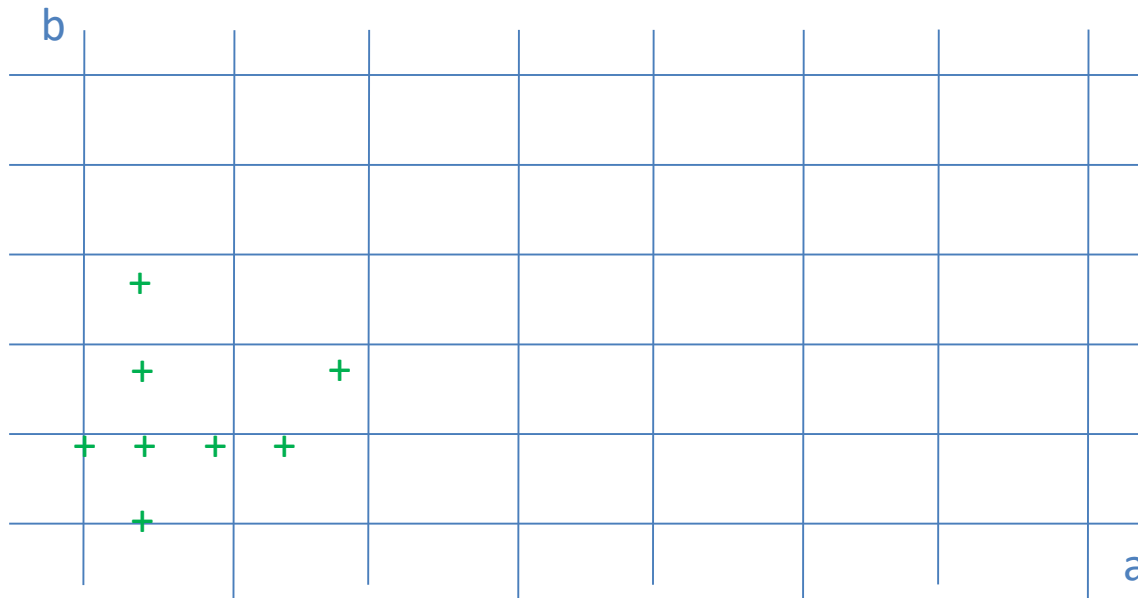


Construção da Rede Recíproca

Planos de reflexão = Planos de Miller

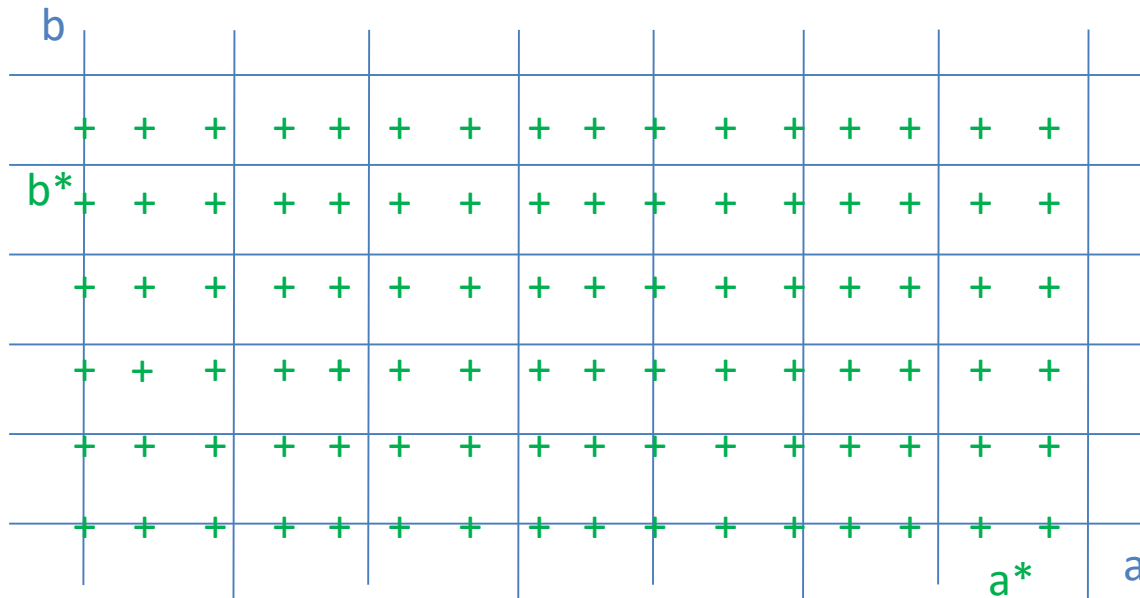
São descritos pelos índices h, k, l e cortam os eixos **a**, **b**, **c**

h, k, l vezes per célula unitária



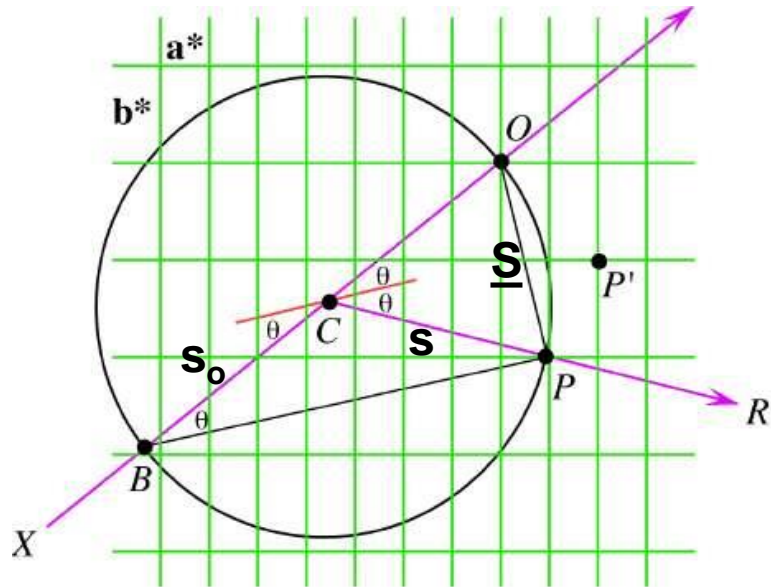
Construção da Rede Recíproca

A Rede Recíproca é uma Descrição Gráfica da Solução da Condição de Laue
Cada ponto corresponde a um vetor de espalhamento \underline{S}_{hkl} que é perpendicular ao plano de reflexão e descreve a mudança de direção (θ) da onda.



Para prever quais pontos da rede recíproca serão observadas numa medida particular com uma particular orientação (θ) da feixe de raios X em relação ao cristal, nós utilizamos a Construção de Ewald

= Lei de Bragg no espaço recíproco



O círculo representa a Esfera de Reflexão com raio $1/\lambda = |\mathbf{s}_o| = |\mathbf{s}|$

Se o ângulo $\theta = 0$, \mathbf{s} passa pelo origem do cristal e da rede recíproca.

Para todos os ângulos θ , o vetor $\underline{\mathbf{S}}$ sempre vai terminar na superfície da esfera.

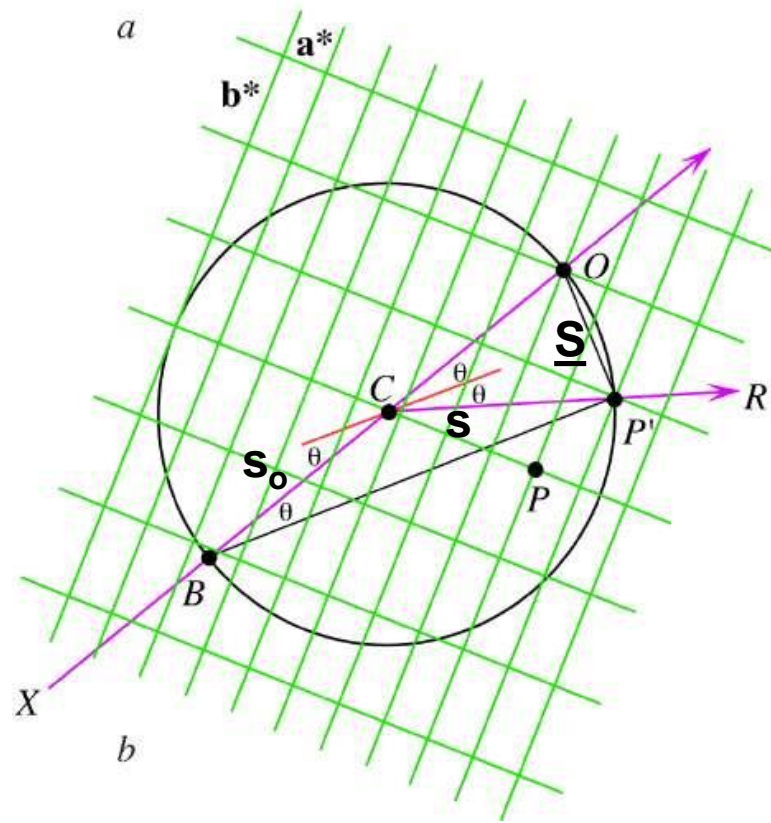
Rotação do cristal roda a rede recíproca (verde) por volta da origem (O), sucessivamente trazendo pontos da rede recíproca (como P e P') em contato com o círculo.

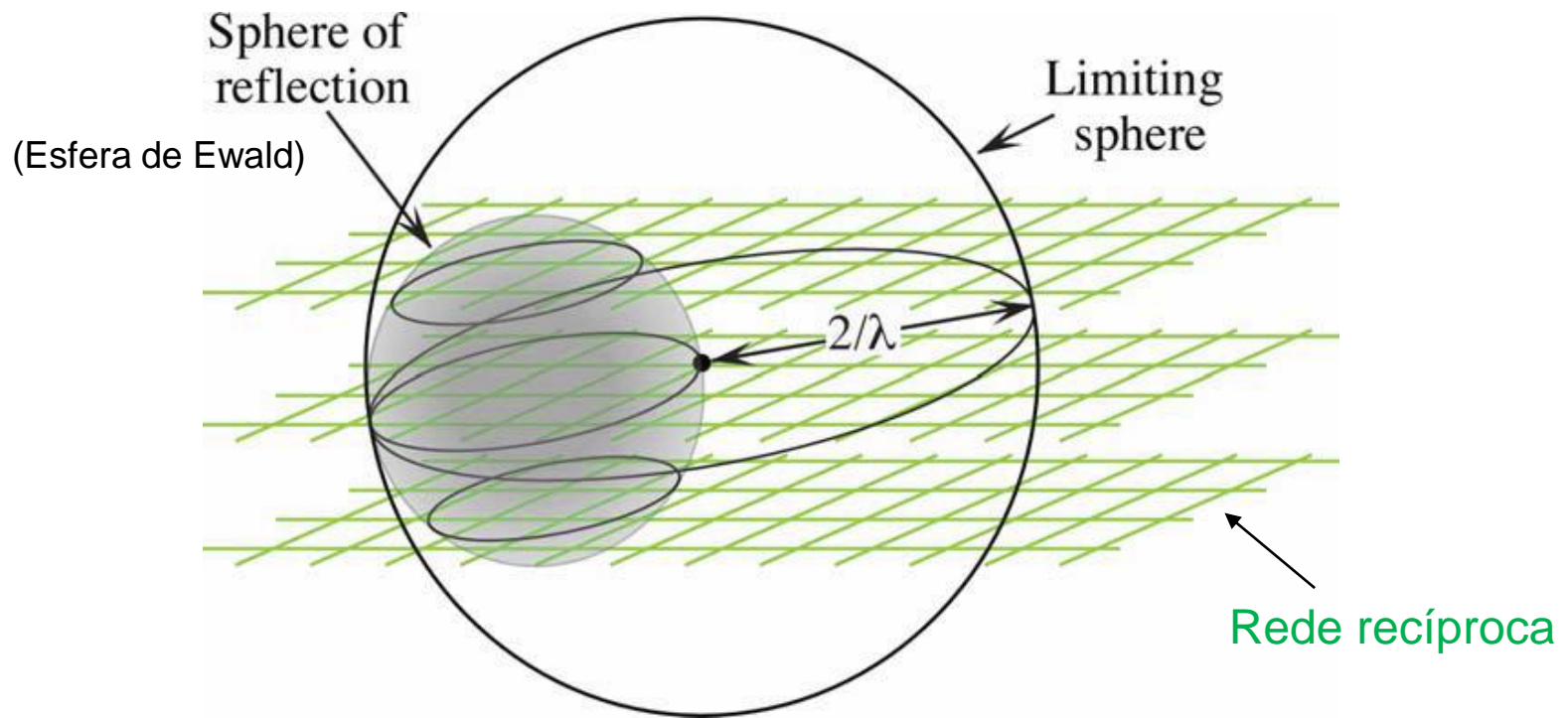
Em (a), o ponto de rede recíproca P (que tem índice hkl) está em contato com o círculo

Quando isso acontece, OP é perpendicular ao plano de reflexão (vermelho) e corresponde ao vetor $\underline{\mathbf{S}}_{hkl}$

O raio R (interferência construtiva) emerge do cristal como se fosse refletido do plano num ângulo θ .

Em (a) e (b), CP e CP' representam a direção de duas das reflexões. **Pode prever outras reflexões que serão observadas nestas condições em (a) ou (b)?**





Esfera de Reflexão (Ewald): Sua superfície descreve o final de todas as possíveis vetores S .

Rede recíproca define todas as soluções do fator de estrutura com valores não zero, definidas pelas condições de Laue. Reflexões (hkl) correspondentes a cada ponto de rede recíproca somente são observadas quando o cristal é orientada para que o ponto de rede recíproca coincide com a superfície da esfera de Ewald.

O volume dentro da **Esfera Limitante** (com diâmetro 2 x diâmetro da Esfera de Ewald) define o número máximo intersecções entre esfera de Ewald e a rede recíproca. Isso define o máximo número de reflexões que podem ser coletados para um cristal.

Este número máximo depende das dimensões da célula unitária e do comprimento de onda (λ) dos raios X usados no experimento.

Parte 4

Indo de Difração para Densidade Eletrônica

Difração por uma
Célula unitária

vs

Difração por um
Cristal de N células

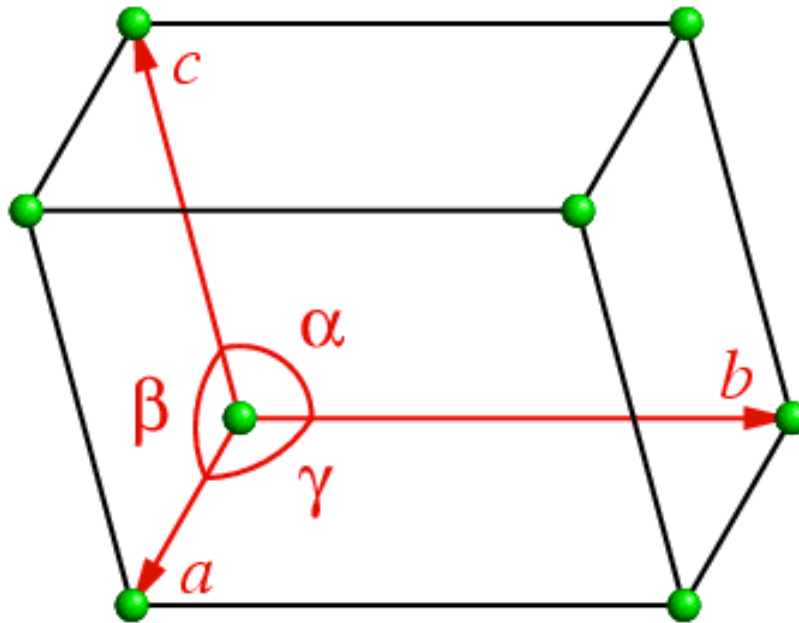
$$\underline{F}_{\text{cell}}(\underline{S}) = \sum f_j e^{2\pi i \underline{r}_j \cdot \underline{S}}$$

$$\underline{K}(\underline{S}) = \underline{F}_{\text{cryst}}(\underline{S}) = N \sum f_j e^{2\pi i \underline{r}_j \cdot \underline{S}}$$

$$\underline{S} \cdot \underline{a} = h$$

$$\underline{S} \cdot \underline{b} = k$$

$$\underline{S} \cdot \underline{c} = l$$



Coordenados fracionais vs coordenados Cartesianos

Coordenados fracionais (x,y,z)

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$$

onde x,y,z adotam valores entre 0 e 1

(onde \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} são vetores unitários que correspondem aos eixos da célula unitária)

Coordenados Cartesianos (X,Y,Z)

(usados em arquivos pdb)

$$\mathbf{r} = X\mathbf{i} + Y\mathbf{j} + Z\mathbf{k}$$

(where \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} são vetores unitários de 1 Å ao longo dos eixos Cartesianos)

Difração por uma Célula unitária

vs

Difração por um Cristal de N células

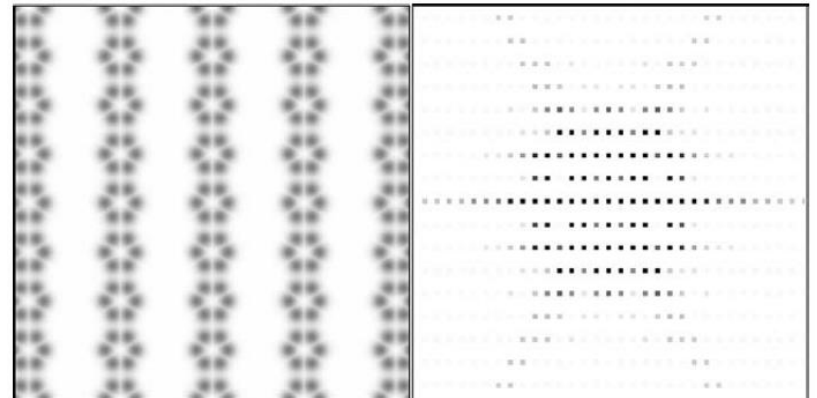
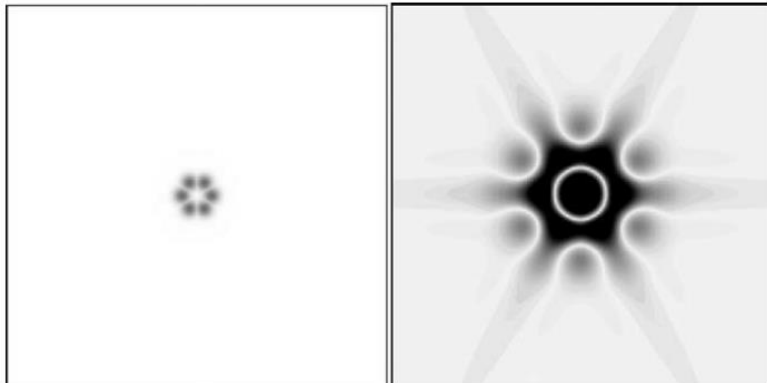
$$\underline{F}_{\text{cell}}(\underline{S}) = \sum f_j e^{2\pi i \underline{r}_j \cdot \underline{S}}$$

$$\underline{F}_{\text{cryst}}(\underline{S}) = N \sum f_j e^{2\pi i \underline{r}_j \cdot \underline{S}}$$

$$\underline{S} \cdot \underline{a} = h$$

$$\underline{S} \cdot \underline{b} = k$$

$$\underline{S} \cdot \underline{c} = l$$



Difração por uma Célula unitária

vs

Difração por um Cristal de N células

$$\underline{\mathbf{F}}_{\text{cell}}(\underline{\mathbf{S}}) = \sum f_j e^{2\pi i \underline{\mathbf{r}}_j \cdot \underline{\mathbf{S}}}$$

Posição dos átomos em
coordenados fracionais

$$\underline{\mathbf{r}}_j = \underline{\mathbf{a}}x_j + \underline{\mathbf{b}}y_j + \underline{\mathbf{c}}z_j$$

$$\underline{\mathbf{r}}_j \cdot \underline{\mathbf{S}} = \underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{a}}x_j + \underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{b}}y_j + \underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{c}}z_j$$

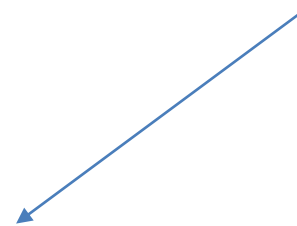
$$\underline{\mathbf{r}}_j \cdot \underline{\mathbf{S}} = hx_j + ky_j + lz_j$$

$$\underline{\mathbf{F}}_{\text{cryst}}(\underline{\mathbf{S}}) = N \sum f_j e^{2\pi i \underline{\mathbf{r}}_j \cdot \underline{\mathbf{S}}}$$

$$\underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{a}} = h$$

$$\underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{b}} = k$$

$$\underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{c}} = l$$



Difração por uma Célula unitária

vs

Difração por um Cristal de N células

$$\underline{\mathbf{F}}_{\text{cell}}(\underline{\mathbf{S}}) = \sum f_j e^{2\pi i \underline{\mathbf{r}}_j \cdot \underline{\mathbf{S}}}$$

Posição dos átomos em
coordenados fracionais

$$\underline{\mathbf{r}}_j = \underline{\mathbf{a}}x_j + \underline{\mathbf{b}}y_j + \underline{\mathbf{c}}z_j$$

$$\underline{\mathbf{r}}_j \cdot \underline{\mathbf{S}} = \underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{a}}x_j + \underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{b}}y_j + \underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{c}}z_j$$

$$\underline{\mathbf{r}}_j \cdot \underline{\mathbf{S}} = hx_j + ky_j + lz_j$$



$$\underline{\mathbf{F}}_{\text{hkl}} = \sum_{\text{atoms}} f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$$\underline{\mathbf{F}}_{\text{cryst}}(\underline{\mathbf{S}}) = N \sum f_j e^{2\pi i \underline{\mathbf{r}}_j \cdot \underline{\mathbf{S}}}$$

$$\underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{a}} = h$$

$$\underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{b}} = k$$

$$\underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{c}} = l$$

Logo: cada átomo (j) na célula unitária contribui para cada fator de estrutura (reflexão)

Expressão que descreve a contribuição de cada átomo (j) a cada fator de estrutura (F_{hkl})

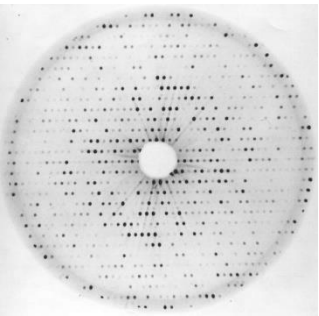
Fator de estrutura
(se manifesta como uma reflexão no padrão de difração)

$$F_{hkl} = \sum_{\text{atoms}} f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

Fator de espalhamento do átomo
~ número de elétrons, corrigido pelo fator de temperatura, etc

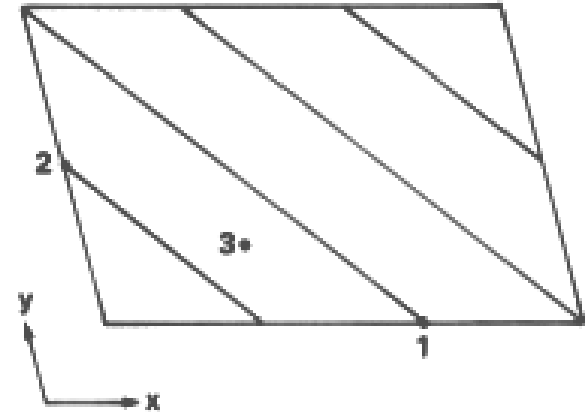
hkl são as índices do plano de reflexão

Fase da contribuição de cada átomo determinada pela índice $h k l$ e as coordenadas fracionais $x_j, y_j, e z_j$



Por exemplo, imagine uma célula unitária com 3 átomos iguais. Quais são as fases de espalhamento de cada átomo para a reflexão (3,2,0)?

$$f_{hkl} = f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$



Para átomo 1. $x, y, z = 2/3, 0, 0$:

$$\text{logo fase} = \alpha = 2\pi(hx + ky + lz) = 2\pi(3 \times 2/3 + 2 \times 0 + 0) = 4\pi = 0$$

Notar: O átomo está no plano.

Para átomo 2. $x, y, z = 0, 1/2, 0$:

$$\text{logo fase} = \alpha = 2\pi(hx + ky + lz) = 2\pi(3 \times 0 + 2 \times 1/2 + 0) = 2\pi = 0$$

Notar: O átomo está no plano.

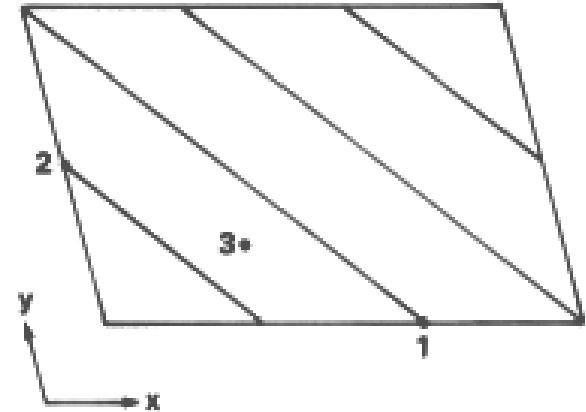
Para átomo 3. $x, y, z = 1/3, 1/4, 0$:

$$\text{logo fase} = \alpha = 2\pi(hx + ky + lz) = 2\pi(3 \times 1/3 + 2 \times 1/4 + 0) = 3\pi = \pi = 180^\circ.$$

Notar: O átomo está na metade de caminho entre os dois planos.

Por exemplo, imagine uma célula unitária com 3 átomos iguais. Quais são as fases de espalhamento de cada átomo para a reflexão (3,2,0)?

$$f_{hkl} = f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$



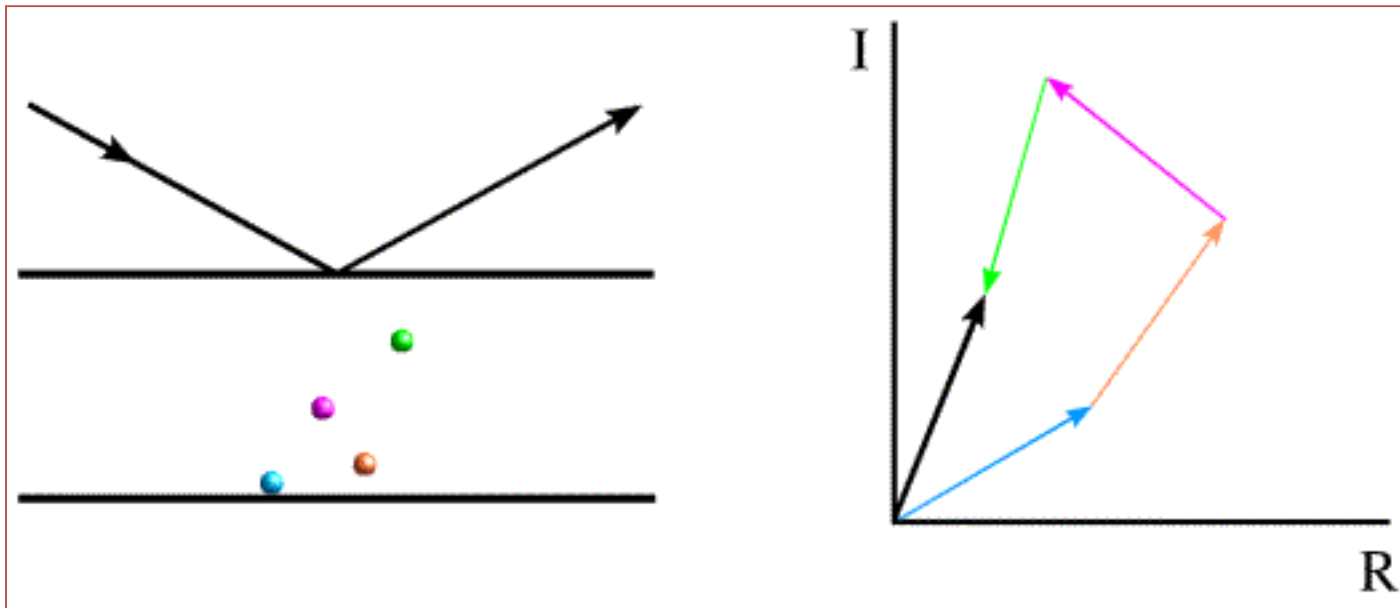
Para átomo 1. $x, y, z = 2/3, 0, 0$: logo $2\pi(hx + ky + lz) = 2\pi(3 \times 2/3 + 2 \times 0 + 0) = 4\pi = 0$
O átomo está no plano.

Para átomo 2. $x, y, z = 0, 1/2, 0$: logo $2\pi(hx + ky + lz) = 2\pi(3 \times 0 + 2 \times 1/2 + 0) = 2\pi = 0$
O átomo está no plano.

Para átomo 3. $x, y, z = 1/3, 1/4, 0$: logo $2\pi(hx + ky + lz) = 2\pi(3 \times 1/3 + 2 \times 1/4 + 0) = 3\pi = \pi$
O átomo está na metade de caminho entre os dois planos.

Desafio: Qual será a amplitude e a fase final do fator de estrutura $\underline{F}_{3,2,0}$ para esta célula unitária?

- A amplitude de espalhamento depende de número de elétrons em cada átomo.
- A fase depende da distância fracional que cada átomo se encontra relativo aos planos de reflexão.

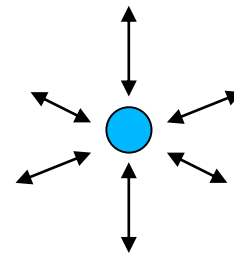


Espalhamento de planos de rede

Fatores de estrutura atômicos somam como números complexos ou vetores no plano complexo

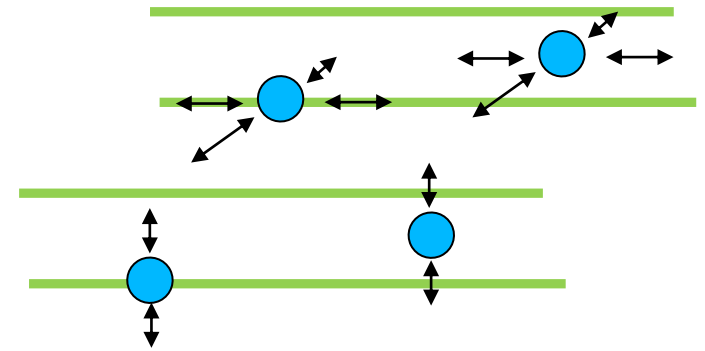
Fator de temperatura isotrópico (B_{iso})

O átomo vibra em volta da sua posição (x, y, z)



$$F_{hkl} = \sum f_j e^{2\pi i(hx + ky + lz)}$$

Vibrações dos átomos no plano de reflexão não mudam a intensidade porque todos os elétrons no mesmo plano espalham em fase.



Mas vibrações fora/perpendicular do plano de reflexão diminuem a intensidade daquela reflexão.

$T_s = \exp(-B_{iso}|S|^2)/4 = \exp(-B_{iso}\sin^2\theta)/\lambda^2$ T_s = Debye-Waller factor

$B_{iso} = 8\pi^2\langle u_{iso}^2 \rangle$ onde $\langle u_{iso}^2 \rangle$ = deslocamento média quadrada do átomo da sua posição média

Para $u_{iso} = 1 \text{ \AA}$, $B_{iso} = 79 \text{ \AA}^2$ Para $B_{iso} = 30 \text{ \AA}^2$, $u_{iso} = 0,62 \text{ \AA}$

Levando em conta T_s , o fator de espalhamento atômico é modificado para

$$f^B = f \times T_s = f \exp(-B_{iso}\sin^2\theta/\lambda^2)$$

Para $B_{iso} = 100 \text{ \AA}^2$, f^B é aproximadamente zero quando $2\sin\theta/\lambda > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$
ou seja: quando resolução $> 2,5 \text{ \AA}$

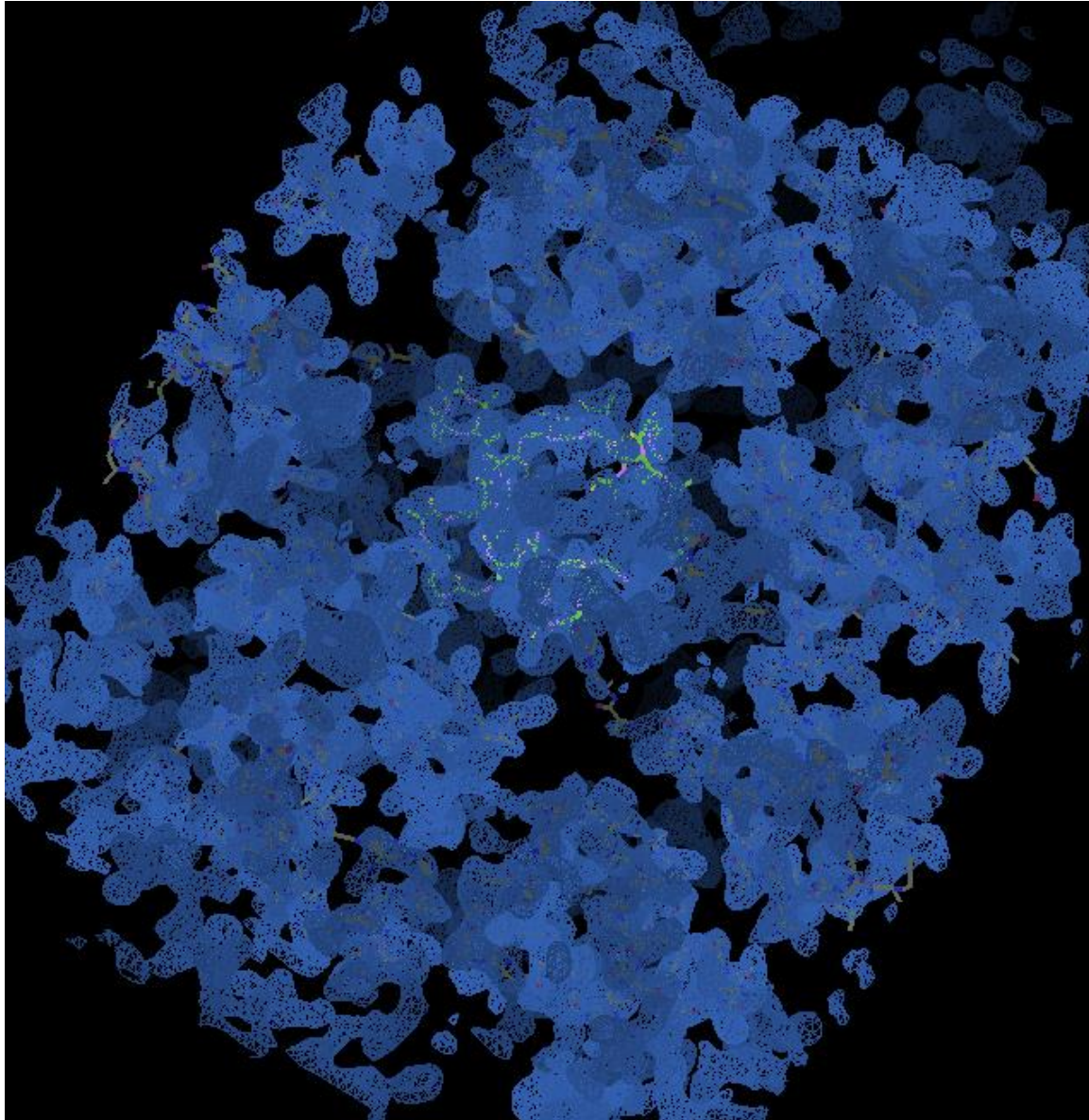
Logo, estruturas com alta flexibilidade não podem difratar bem!

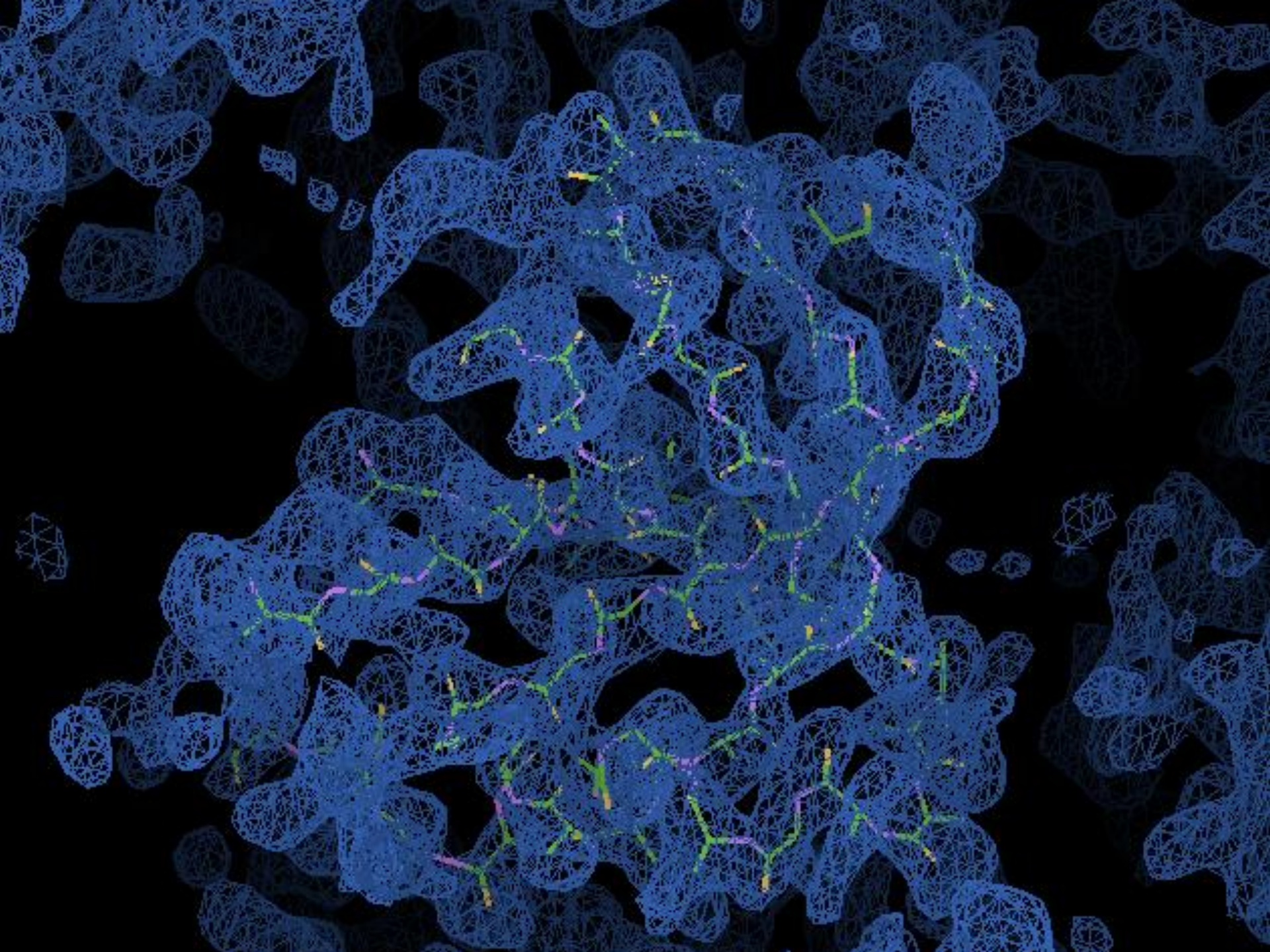
Dado uma estrutura (posições de todos os átomos), podemos calcular a intensidade e a fase de cada reflexão $F_{h,k,l}$ no padrão de difração

$$F_{hkl} = \sum_{\text{atoms}} f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

... mas, nós queremos fazer o oposto....

A meta de cristalografia: Obter uma equação de onda em 3 dimensões que descreve a densidade eletrônica (ρ) em todos os pontos (x, y, z) da célula unitária





Termo de Fourier

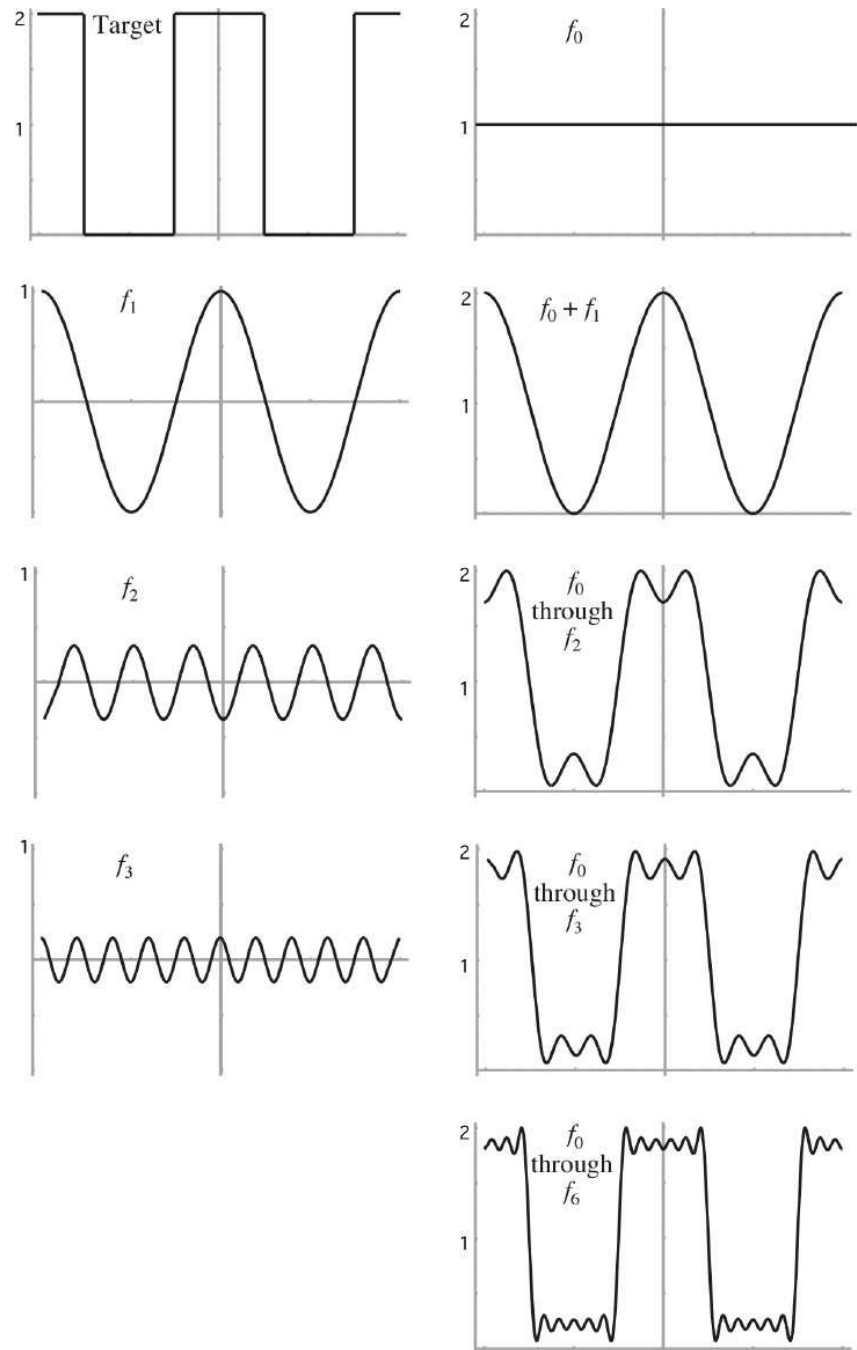
Série de Fourier

Soma de Fourier

O matemático Jean Baptiste Joseph Fourier (1768–1830) demonstrou que qualquer função periódica pode ser descrita como a soma de funções simples de seno e cosseno com múltiplos integrais (h) da frequência da onda da função original.

Esta soma é chamada uma soma ou serie de *Fourier*.

Cada função simples de senos ou cossenos na soma é um termo de Fourier.



Soma de Fourier de n termos:

$$f(x) = F_0 \cos 2\pi(0x + \alpha_0) + F_1 \cos 2\pi(1x + \alpha_1) \\ + F_2 \cos 2\pi(2x + \alpha_2) + \dots + F_n \cos 2\pi(nx + \alpha_n)$$

$$f(x) = \sum_{h=0}^n F_h \cos 2\pi(hx + \alpha_h).$$

$$f(x) = \sum_{h=0}^n F_h [\cos 2\pi(hx) + i \sin 2\pi(hx)]$$

$$\cos \theta + i \sin \theta = e^{i\theta}$$

$$f(x) = \sum_{h=0}^n F_h e^{2\pi i(hx)}$$

Diferença entre uma serie de Fourier (# infinito de termos) e soma de Fourier (n termos)

Em três dimensões

$$f(x, y, z) = \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{2\pi i(hx + ky + lz)}.$$

Em três dimensões

$$f(x, y, z) = \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{2\pi i(hx + ky + lz)}.$$

$$f(x, y, z) = \int_h \int_k \int_l F(h, k, l) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dh dk dl.$$

TRANSFORMADA DE FOURIER

Fourier demonstrou que para qualquer função $f(x)$, existe uma outra função $F(h)$ que:

$$F(h) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)e^{2\pi i(hx)} dx.$$

Onde $F(h)$ é chamada a transformada de Fourier (FT) de $f(x)$.
As unidades de h são recíprocas das unidades de x .

Por exemplo, se x é tempo, h é frequência.

Se x é Å, h é $1/\text{Å}$ ----- muito útil para descrever a relação entre
espaço real e espaço recíproco

$$F(h) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)e^{2\pi i(hx)} dx,$$

A transformada de Fourier é reversível

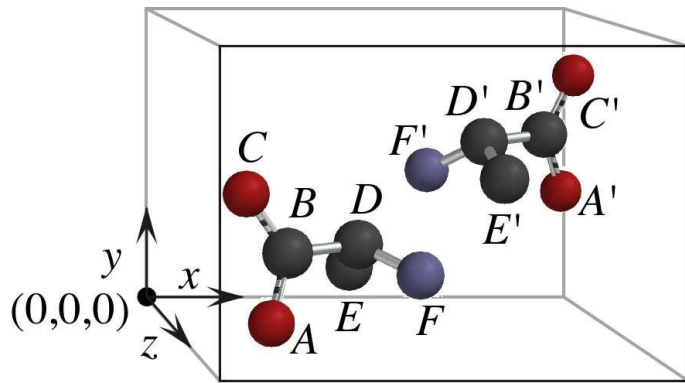
$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(h)e^{-2\pi i(hx)} dh$$

Transformada de Fourier em 3 Dimensões

$$F(h, k, l) = \int_x \int_y \int_z f(x, y, z) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dx dy dz.$$

$$f(x, y, z) = \int_h \int_k \int_l F(h, k, l) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} dh dk dl.$$

Duas maneiras diferentes de descrever o Fator de Estrutura



$$\mathbf{f}_{hkl(j)} = f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$$\mathbf{F}_{hkl} = \sum \mathbf{f}_{hkl(j)} = \sum f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

\mathbf{F}_{hkl} escrito como a soma de contribuições de cada **átomo**

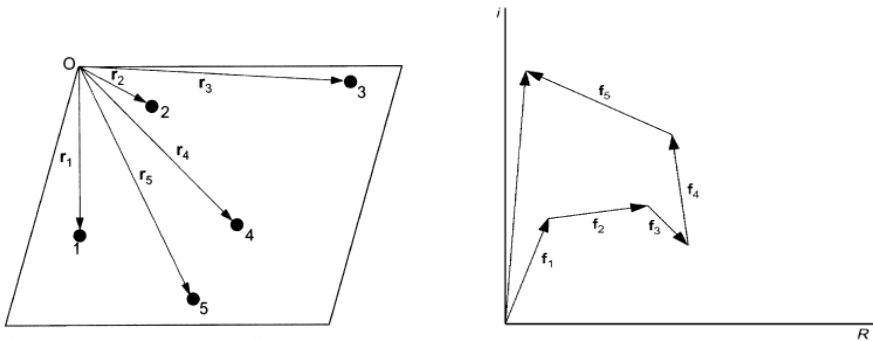
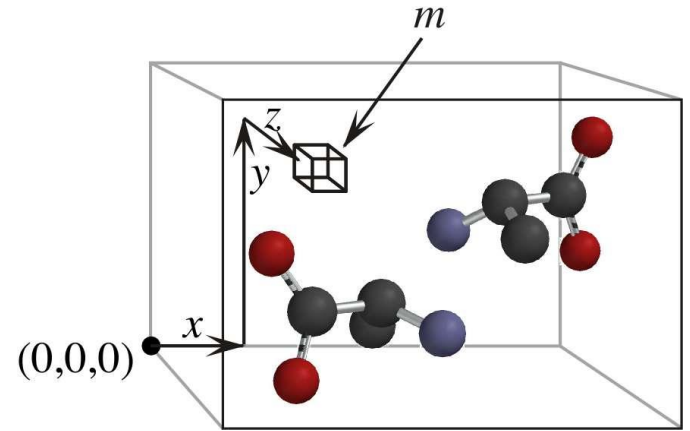


Fig. 3.8 Atomic positions in a unit cell.



$$F_{hkl} = \int_x \int_y \int_z \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dx dy dz$$

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dV,$$

\mathbf{F}_{hkl} pode ser escrito como a soma de contribuições de cada **elemento de volume de densidade eletrônica** da célula unitária.

Assim podemos usar um integral sobre o volume da célula unitária.

\mathbf{F}_{hkl} é a transformada de Fourier de $\rho(x, y, z)$

OBJETO

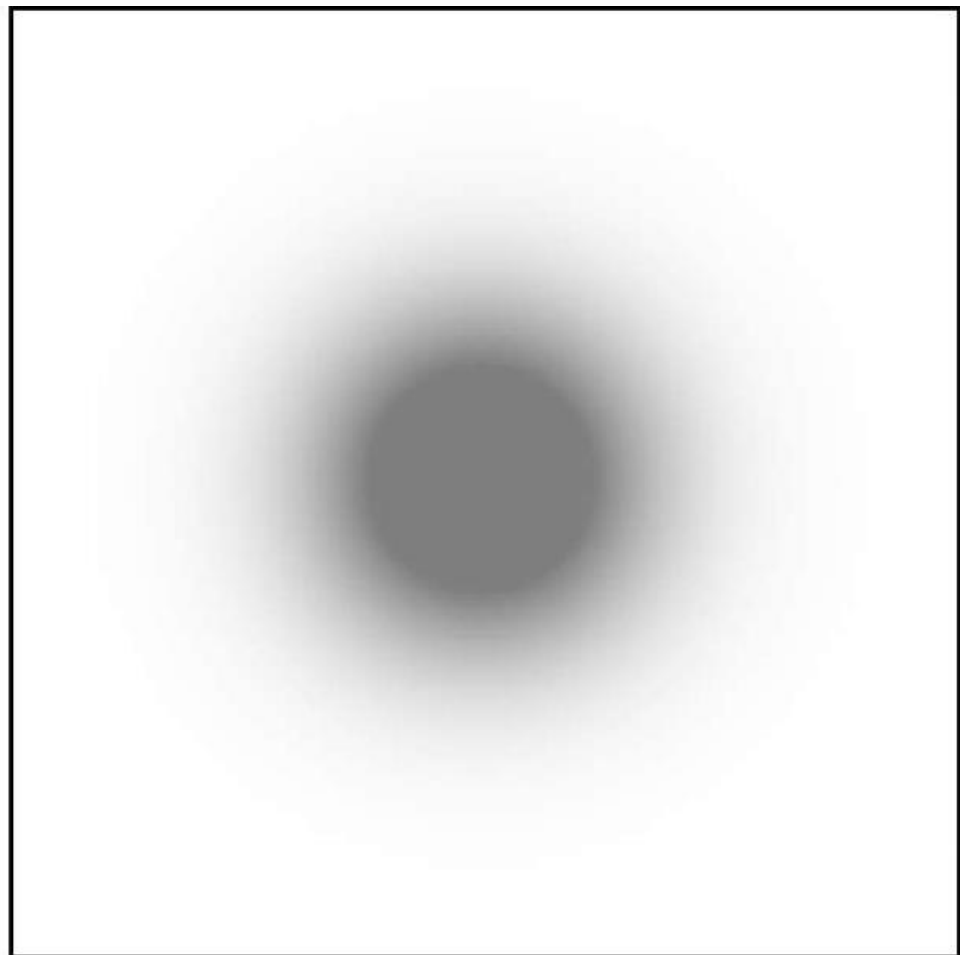
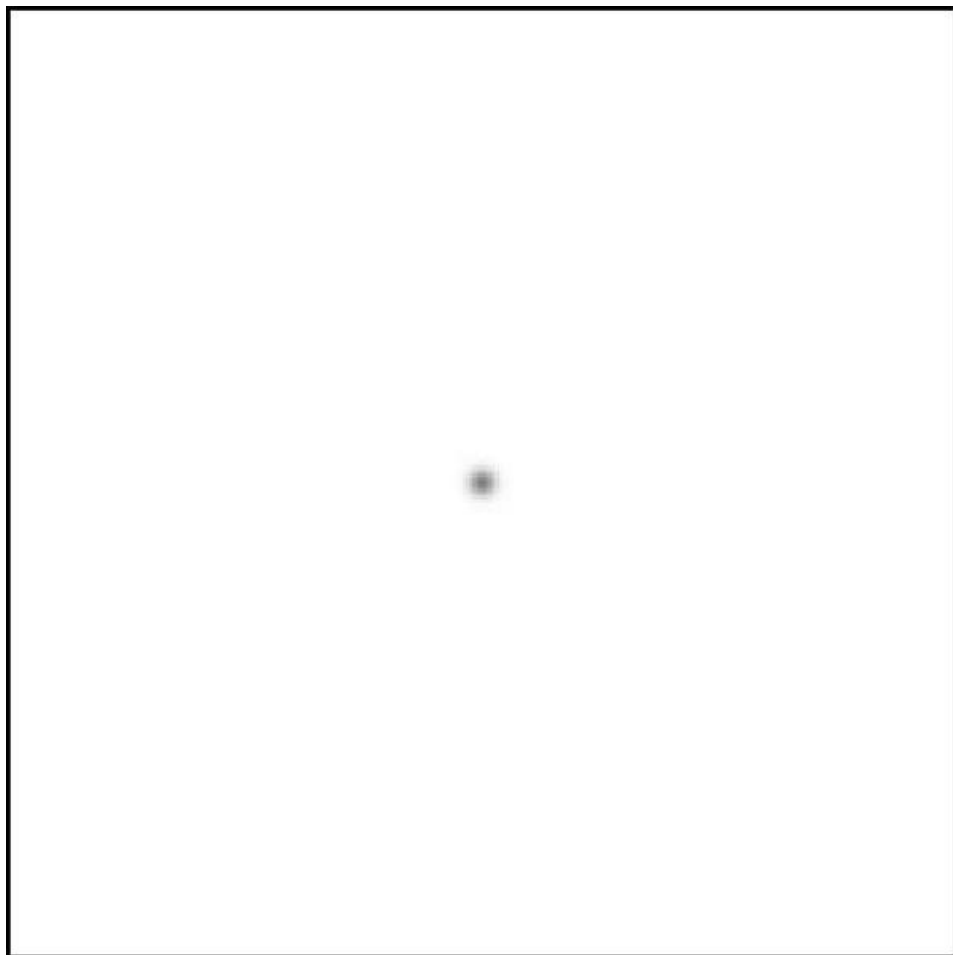
FT



PADRÃO DE DIFRAÇÃO



FT reverso



OBJETO

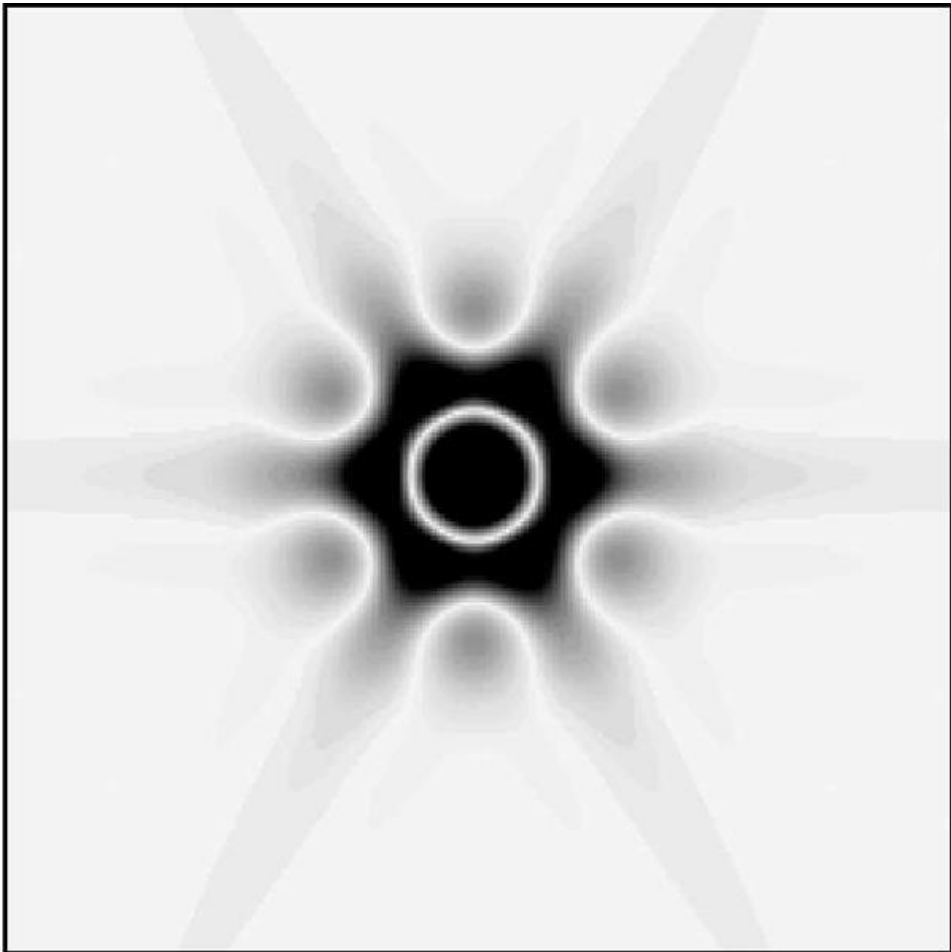
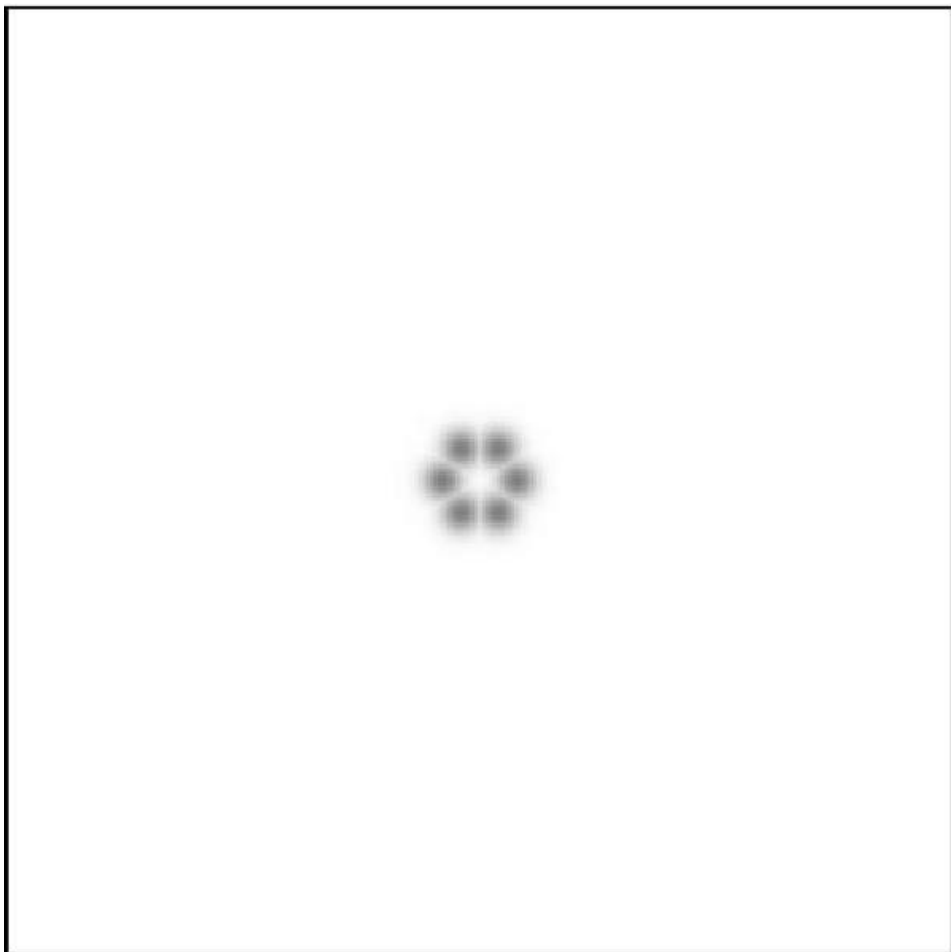
FT

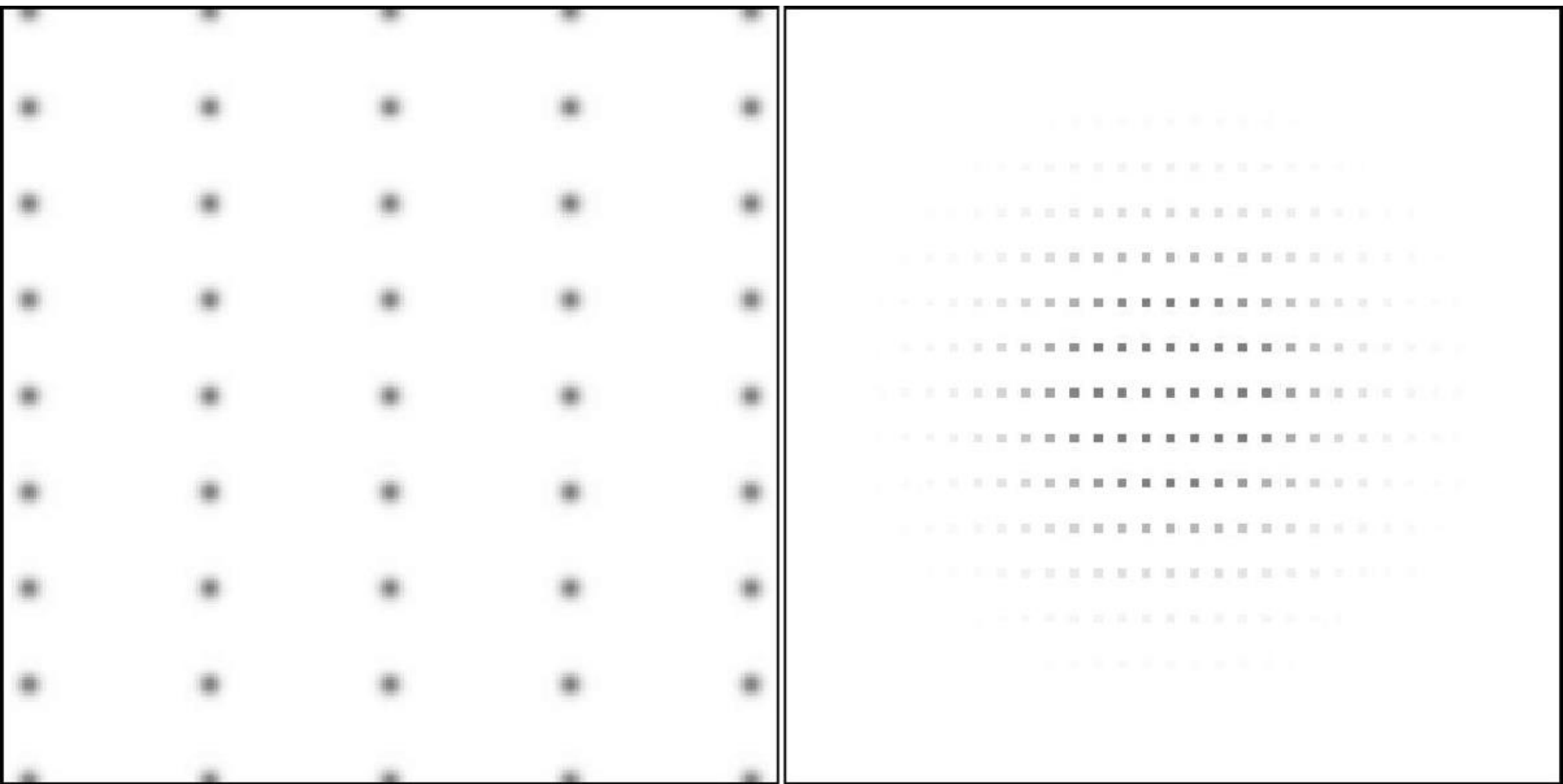
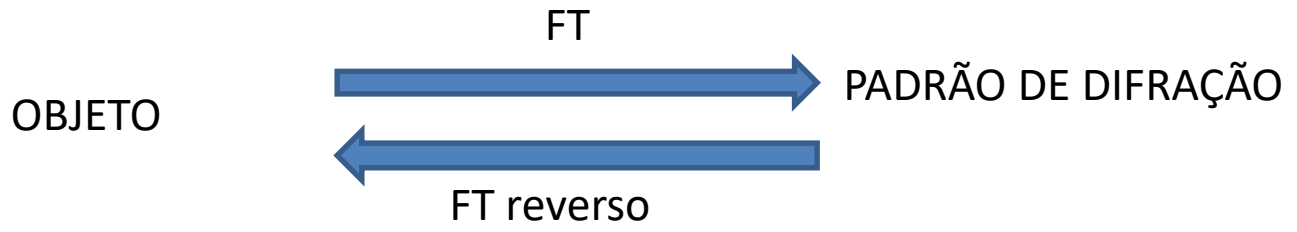


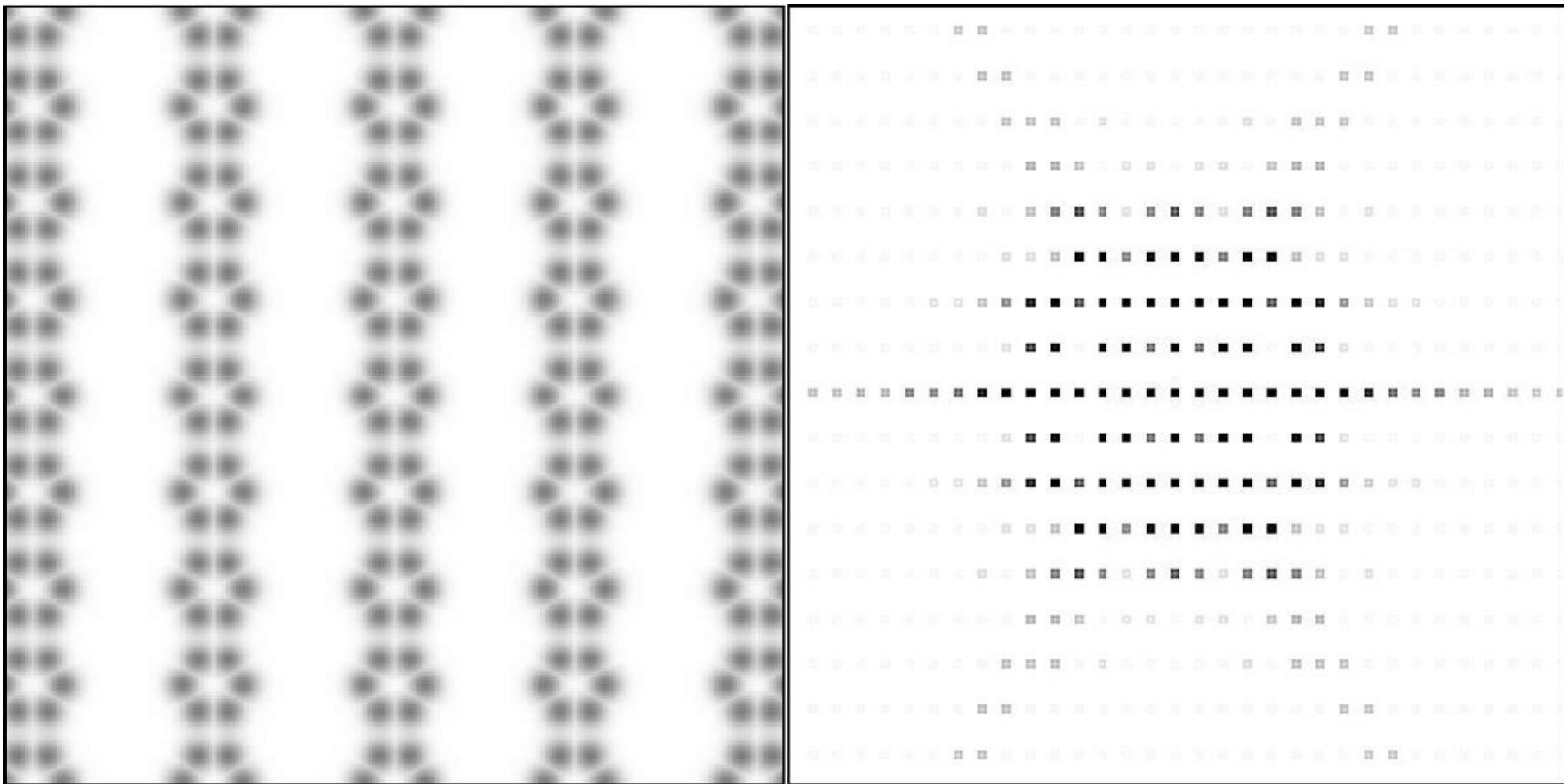
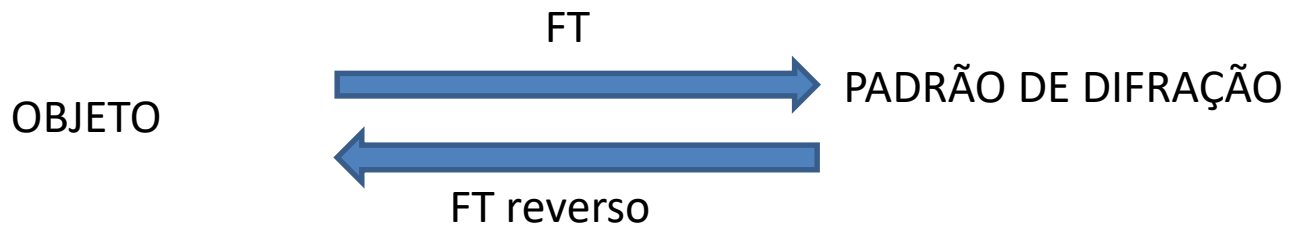
PADRÃO DE DIFRAÇÃO

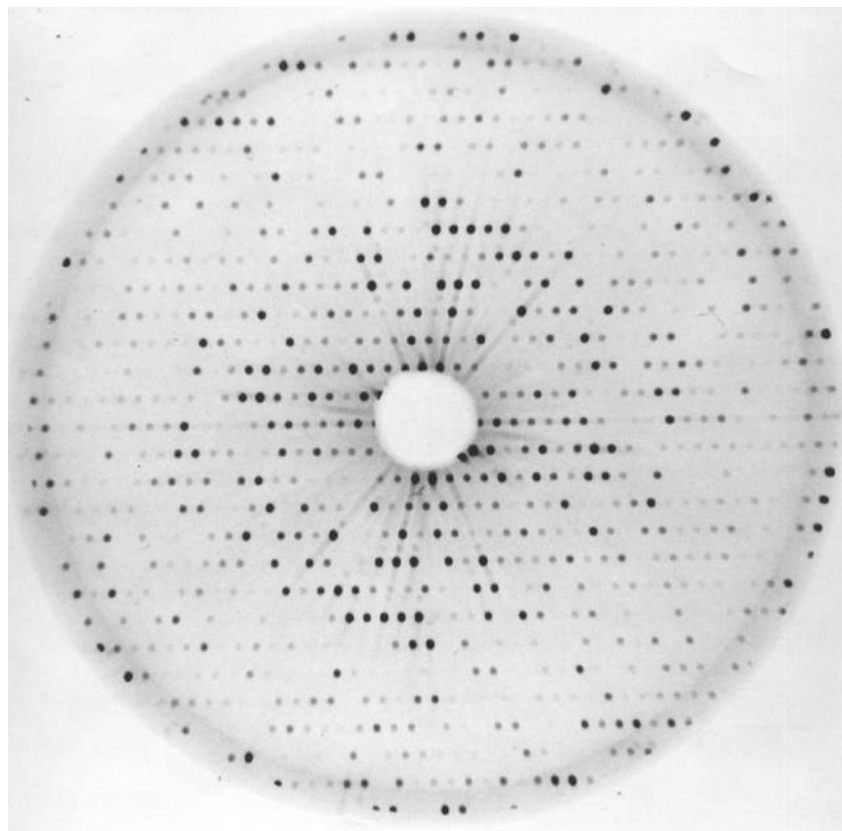
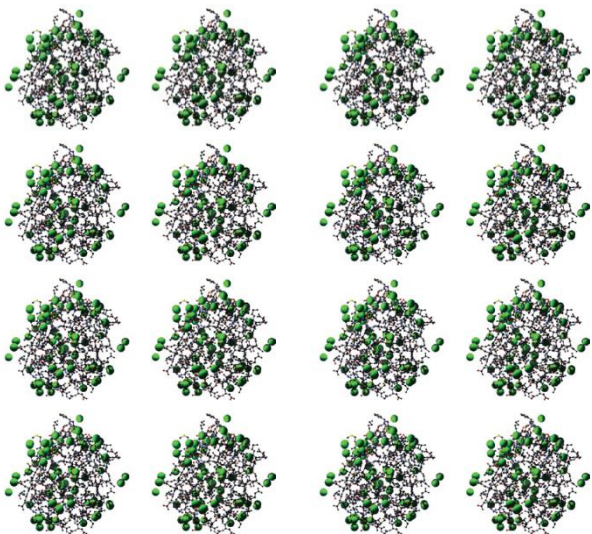
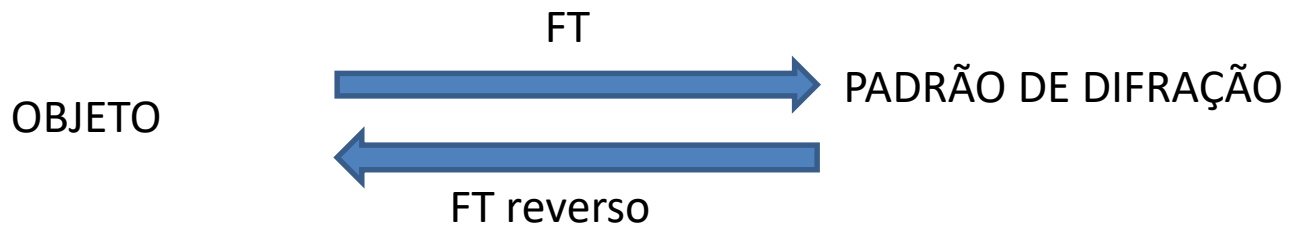


FT reverso

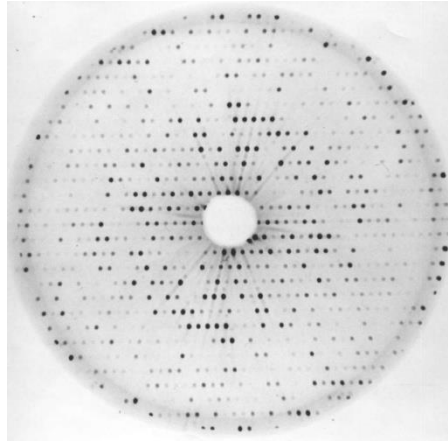








F_{hkl} é a transformada de Fourier de $\rho(x,y,z)$.

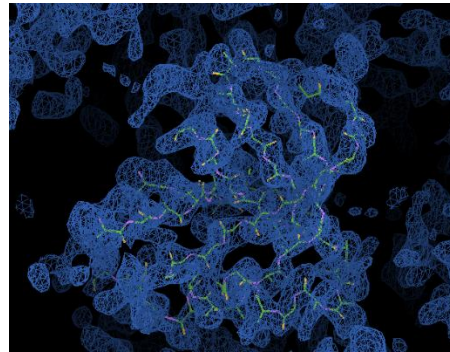


$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

... é também uma soma de Fourier

$$F_{hkl} = \int_x \int_y \int_z \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dx dy dz,$$

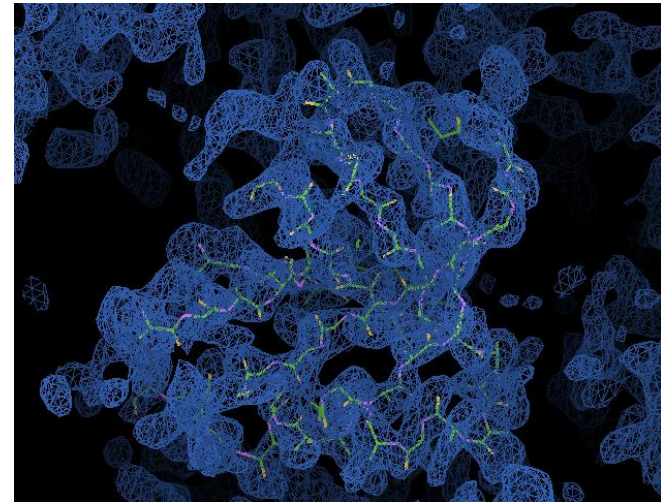
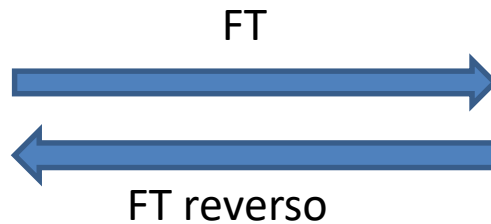
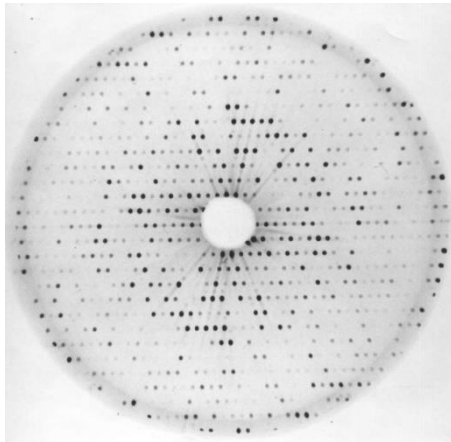
Então, a densidade eletrônica é a FT reversa dos Fatores de Estrutura



$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)},$$

Esta equação mostra para nós como determinar a densidade eletrônica em cada ponto (x, y, z) da célula unitária: somar todos os Fatores de estrutura.

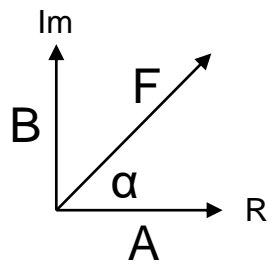


$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)},$$

Um fator de estrutura (\underline{F}_{hkl}) descreve uma onda que é descrita por 3 parâmetros: amplitude, frequência, e fase.

Experimentalmente somente medimos:

- As indices (h,k,l) – relacionada a frequência que os planos de Miller cortam a célula unitária
- As intensidades (I) – relacionada à amplitude do fator de estrutura : $I = |\underline{F}_{hkl}|^2$
- **Não há informação sobre as fases de \underline{F}_{hkl}**



$$\mathbf{F} = |\mathbf{A}| + i |\mathbf{B}| = |\mathbf{F}| \cdot (\cos \alpha + i \sin \alpha)$$

$$\mathbf{F} = |\mathbf{F}| \cdot e^{i\alpha}$$

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| e^{i\alpha_{hkl}} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

$$\alpha = 2\pi \alpha'$$

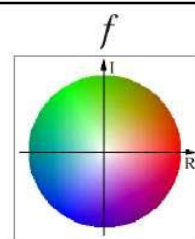
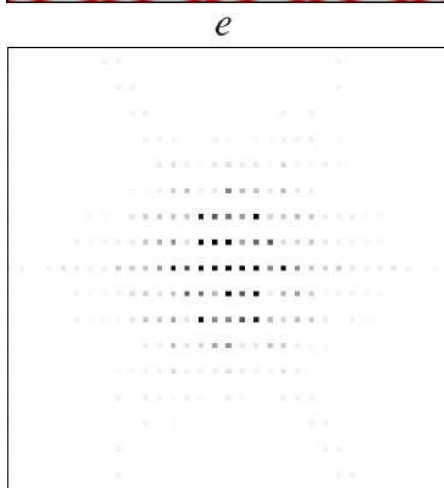
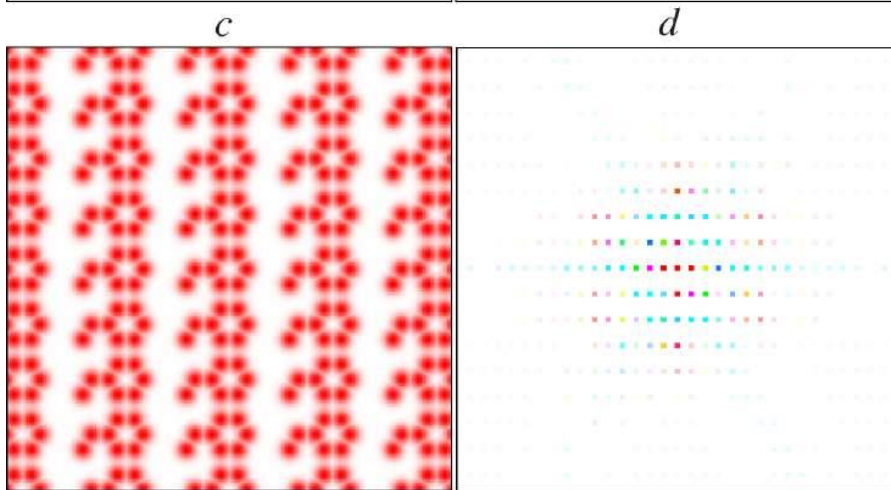
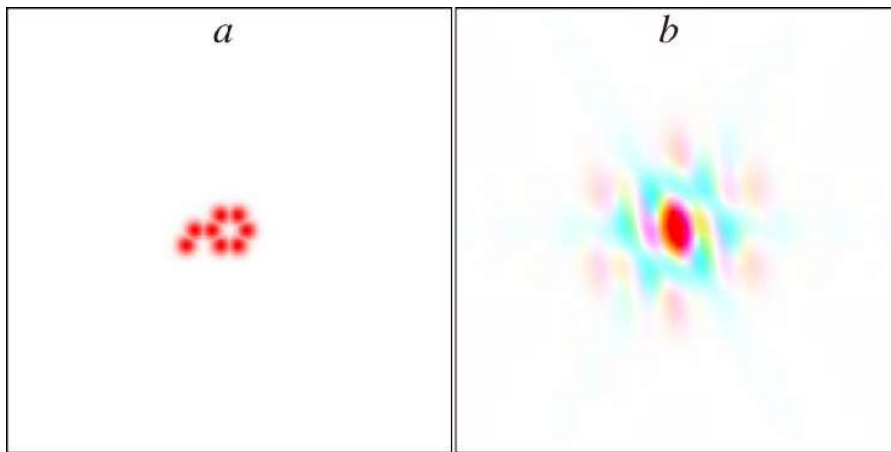
$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| e^{2\pi i \alpha'_{hkl}} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| e^{-2\pi i(hx+ky+lz - \alpha'_{hkl})}$$

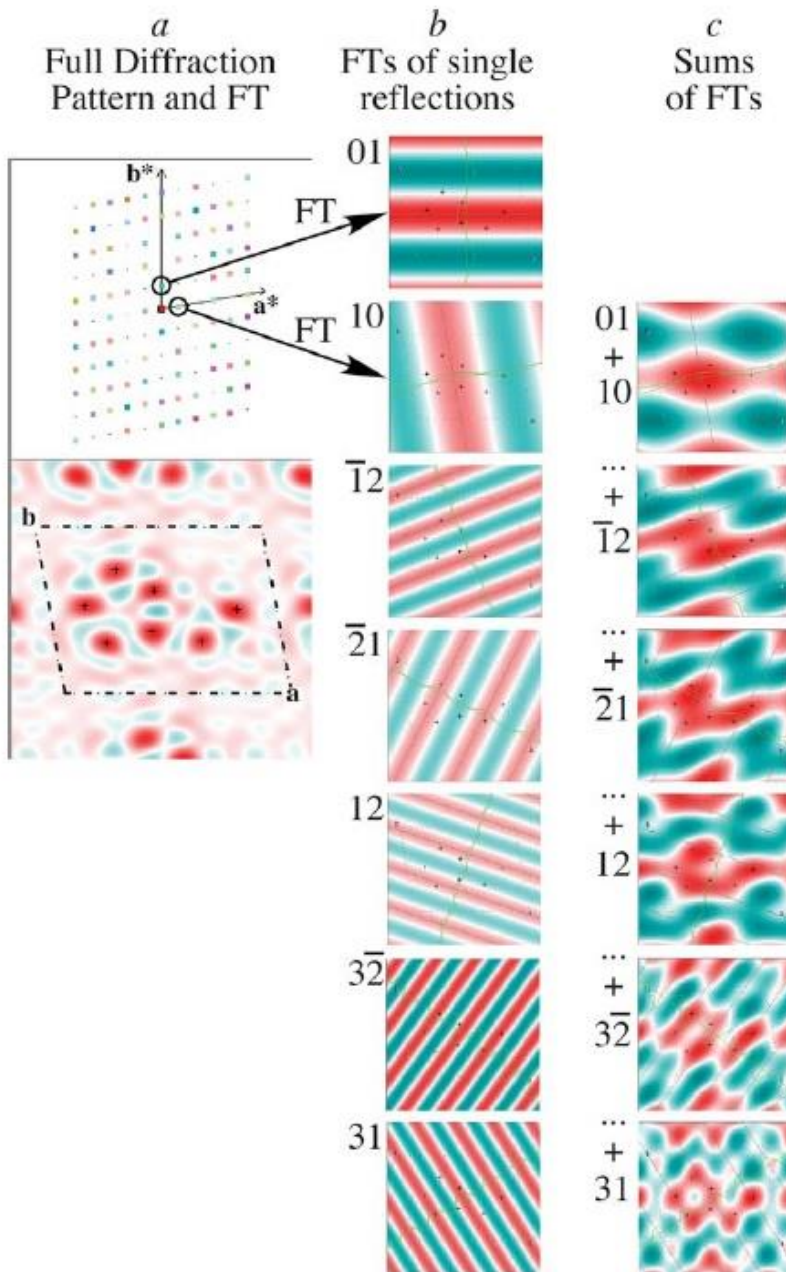
$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| e^{-2\pi i(hx + ky + lz - \alpha'_{hkl})}$$

O problema das fases





$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$



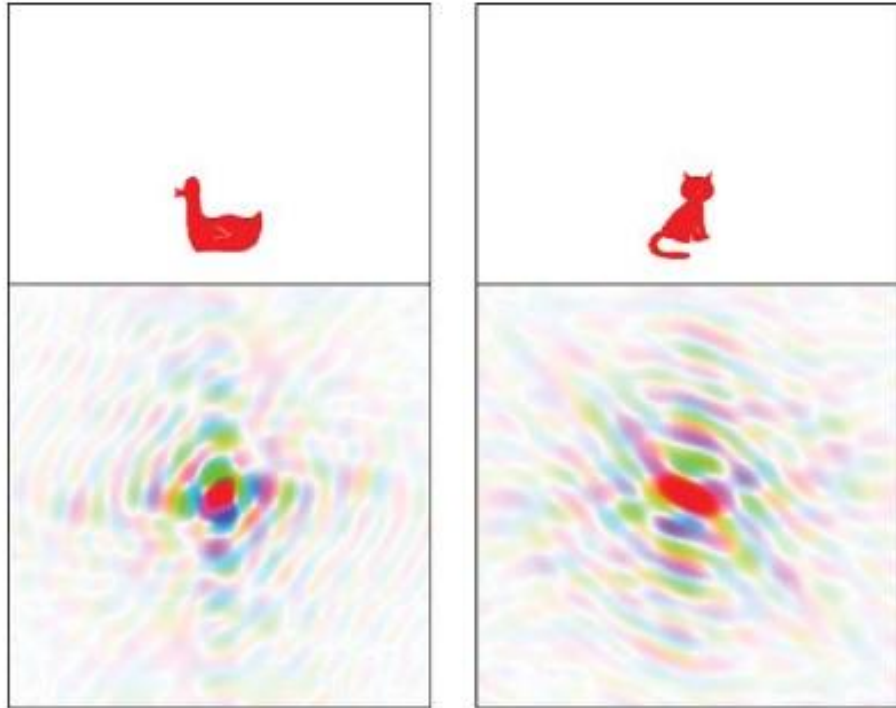
$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| e^{-2\pi i(hx + ky + lz - \alpha'_{hkl})}$$

A FT de qualquer única reflexão é uma onda simples em espaço 3 dimensional com freqüências em cada direção definidas pela índice hkl.

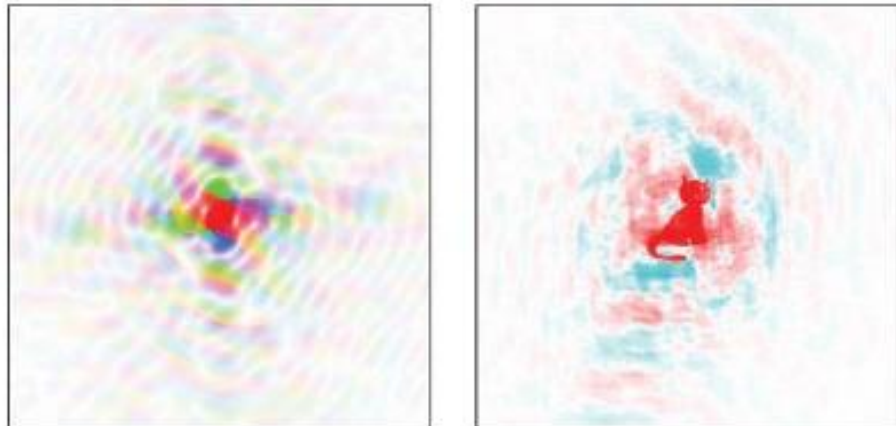
Quando as FTs de 2 ou mais reflexões são somadas, observamos interferência que resulta em um mapa de densidade eletrônica com picos na posições dos átomos.

A IMPORTÂNCIA DAS FASES



a

b



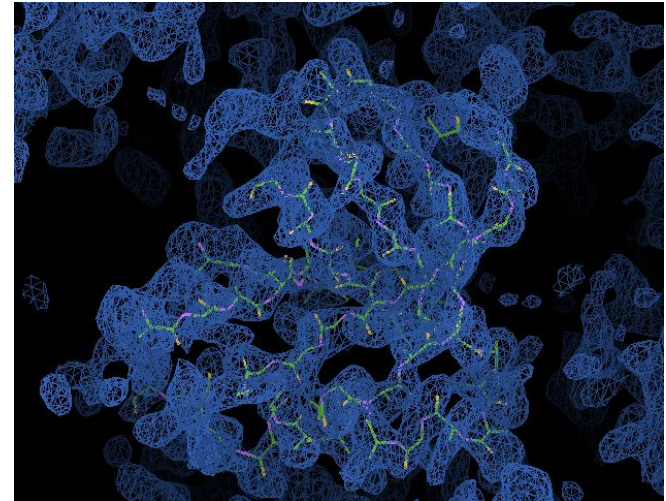
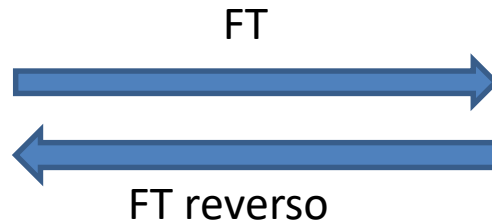
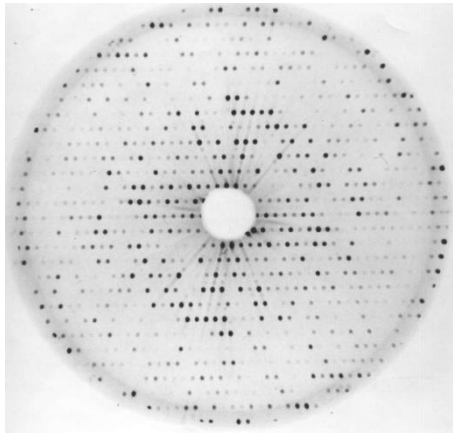
c

d

- a) Pato e FT de um pato
- b) Gato e FT de um gato
- c) Intensidades de FT de pato com fases de FT de gato
- d) FT reverso de (c).

$$F_{hkl} = \sum_{\text{atoms}} f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

$$F_{hkl} = \int_x \int_y \int_z \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dx dy dz,$$



$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)},$$

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| e^{-2\pi i(hx + ky + lz - \alpha'_{hkl})},$$