

Evidências Experimentais da Natureza Quântica da Radiação e da Matéria

Instituto de Física
Universidade de São Paulo

Difração de Elétrons

Professor:

Antonio Domingues dos Santos

A partir de material cedido por Marcelo Munhoz

novembro de 2021

Hipótese de de Broglie



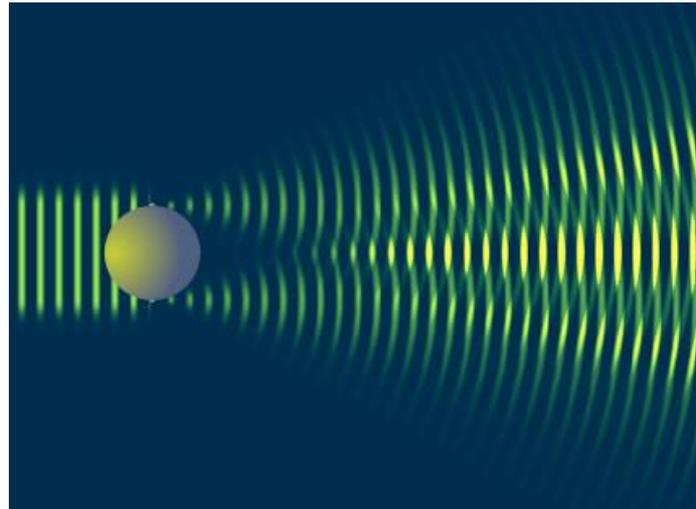
- Em sua tese de doutorado de 1924, Louis de Broglie propõe que, assim como a radiação eletromagnética tem um caráter dual onda-partícula, a matéria também deve apresentar um caráter ondulatório
- Ele propõe que as partículas de matéria também podem ter associadas a elas propriedades ondulatórias (frequência e comprimento de onda), onde:

$$E = h\nu$$

$$p = h/\lambda \Rightarrow \lambda = h/p$$

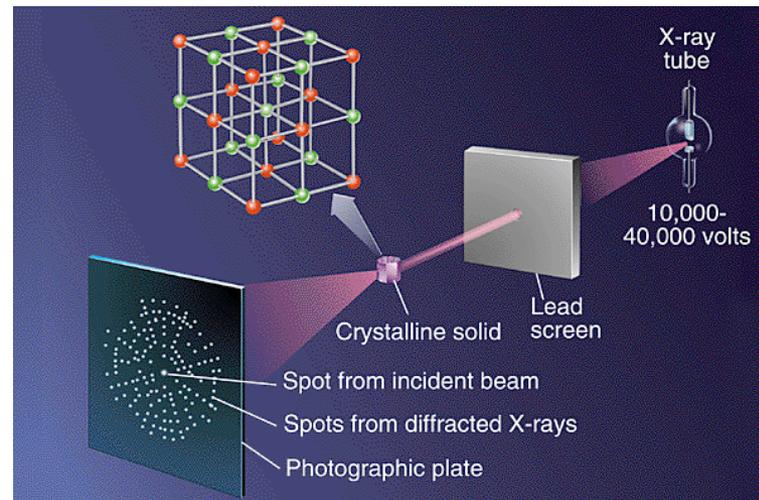
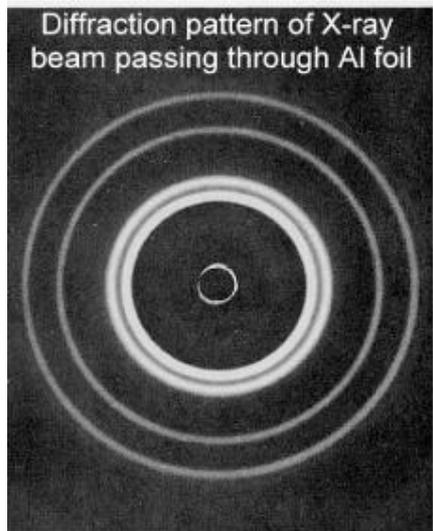
Difração de elétrons

- Como verificar se a hipótese de de Broglie está correta?
- Podemos tentar observar a difração de elétrons, da mesma forma como observamos a difração da luz ou de raios-X



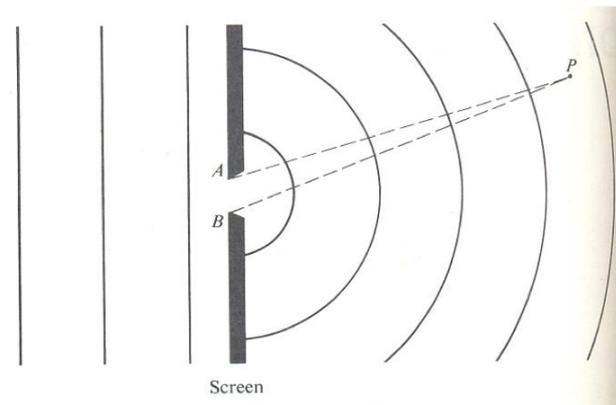
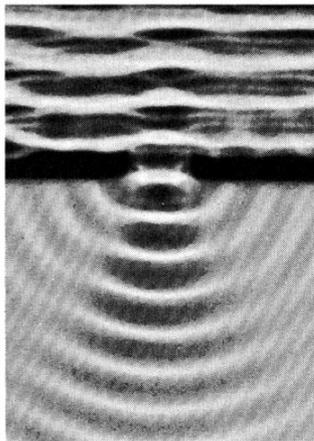
Difração de elétrons

- Para ocorrer o fenômeno da difração é preciso que a dimensão do “obstáculo óptico” (abertura da fenda, espaçamento em uma rede de difração, etc.) seja da ordem de grandeza do comprimento de onda que se deseja estudar



Difração de Fraunhofer: espalhamento por um ponto

- Princípio de Huygens-Fresnel
 - “Todo ponto não-obstruído de uma frente de onda, servirá como uma fonte de ondas esféricas secundárias”
 - Neste caso, teremos apenas interferência construtiva



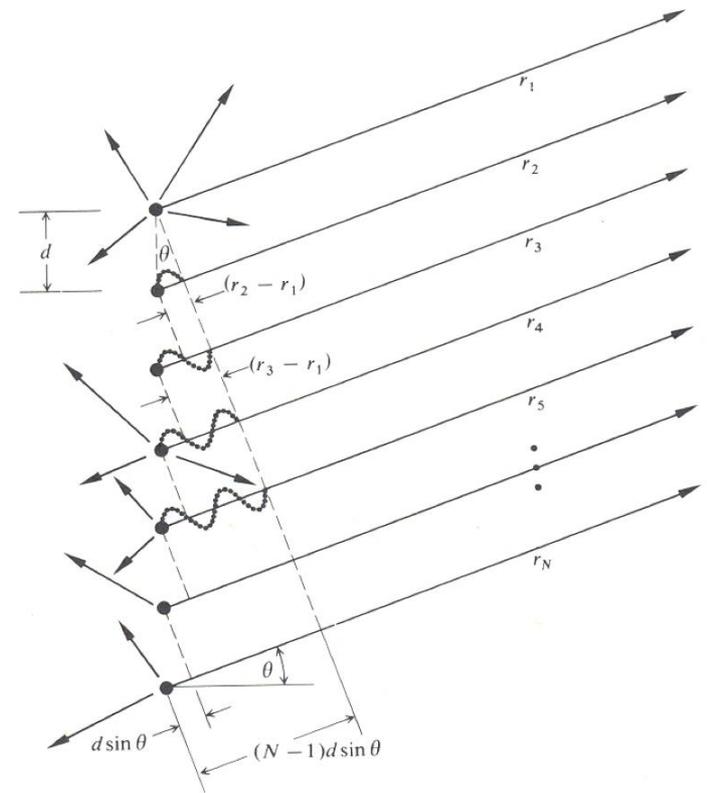
Difração de Fraunhofer: espalhamento por vários pontos

- Se houver duas ou mais fontes ocorrerá também uma interferência construtiva/destrutiva formando o conhecido padrão de interferência

Difração de Fraunhofer: espalhamento por vários pontos

- Princípio de Huygens-Fresnel:
 - Haverá interferência construtiva/destrutiva e os pontos de máximo ocorrerão para ângulos de espalhamento dados por:

$$d \cdot \text{sen}(\theta) = n\lambda$$



Difração de elétrons

- Para o caso de elétrons com 100 eV de energia espera-se, segundo a relação de de Broglie, que:

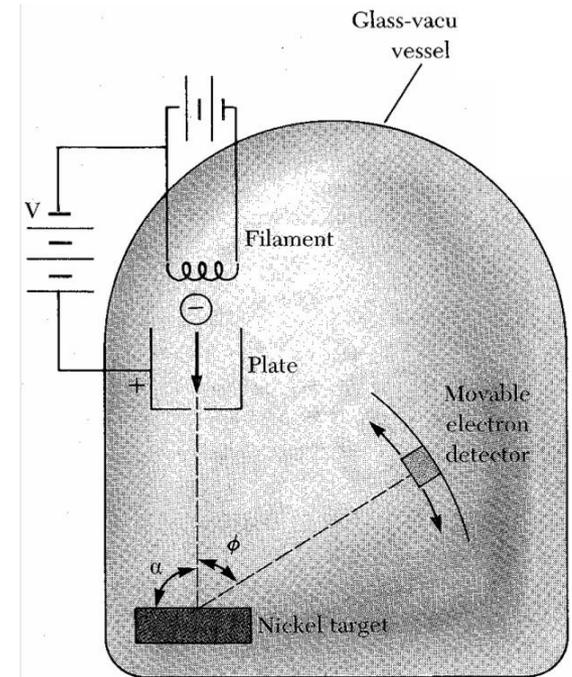
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mK}} = \frac{6.6 \times 10^{-34} J \cdot s}{\sqrt{2 \cdot 9.1 \times 10^{-31} kg \cdot 100 eV \cdot 1.6 \times 10^{-19} J/eV}} = 1.2 \times 10^{-10} m$$

Numericamente, o comprimento de onda λ em Å pode ser obtido a partir da energia cinética K em eV pela fórmula:

$$\lambda = \sqrt{150/K}$$

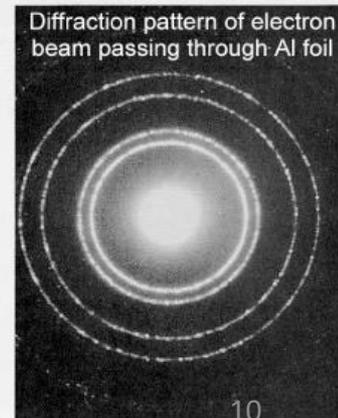
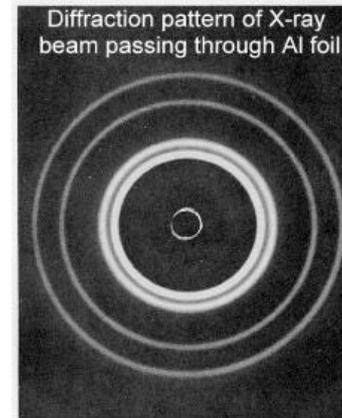
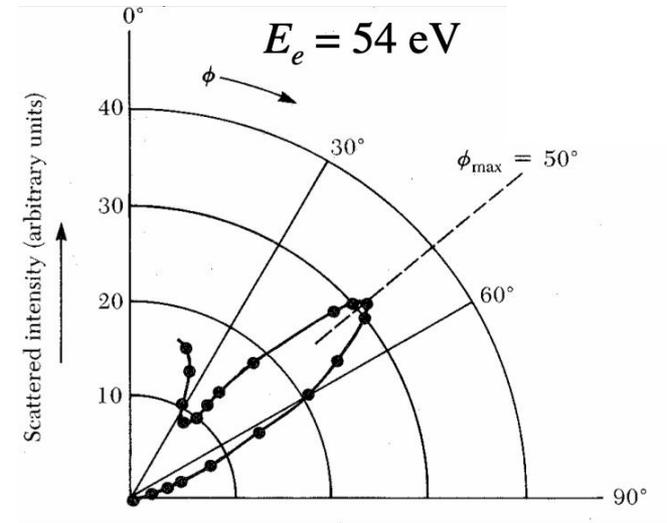
Difração de elétrons

- Clinton J. Davisson e Lester H. Germer realizaram um experimento que demonstrou a difração de elétrons em 1927
- Eles estudaram a quantidade de elétrons que eram espalhados em uma superfície de Ni em função do ângulo de espalhamento



Difração de elétrons

- Eles observaram que, para elétrons com energia de 54 eV, a quantidade de elétrons espalhados apresentava picos em função do ângulo, como no caso de uma figura de difração
- O primeiro pico se encontrava em 50°



Difração de elétrons

- Portanto, o comprimento da onda difratada nesse caso é dado por

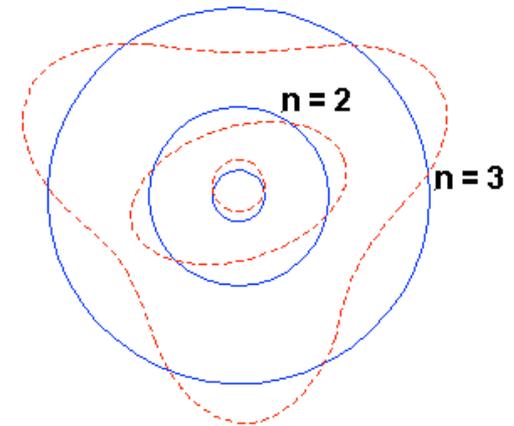
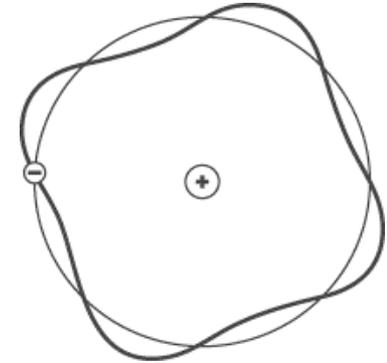
$$\lambda = d \cdot \text{sen}(\theta) = 2.15 \times 10^{-10} m \cdot \text{sen}(50^\circ) = 1.65 \times 10^{-10} m$$

- Por outro lado, o comprimento de onda esperado para esses elétrons é:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mK}} = \frac{6.6 \times 10^{-34} J \cdot s}{\sqrt{2 \cdot 9.1 \times 10^{-31} kg \cdot 54 eV \cdot 1.6 \times 10^{-19} J/eV}} = 1.67 \times 10^{-10} m$$

Quantização de Bohr

- Diante dessa visão ondulatória do elétron, o modelo de Bohr pode ser reinterpretado
- A quantização do momento angular pode ser visto como consequência do elétron se comportar como uma onda estacionária
- Animação:
<https://phet.colorado.edu/en/simulation/legacy/hydrogen-atom>



Regra de Quantização de Wilson e Sommerfeld

- Em 1916, Wilson e Sommerfeld propuseram a seguinte regra de quantização de sistemas físicos:
- “Para qualquer sistema físico no qual as coordenadas são funções periódicas do tempo, existe uma condição quântica para cada coordenada. Estas condições quânticas são

$$\oint p_q dq = n_q h$$

onde q é uma das coordenadas, p_q é o momento associado a essa coordenada, n_q é um número quântico que toma apenas valores inteiros, e a integração é tomada sobre um período da coordenada q ”

Propriedades ondulatórias da matéria

- Se as partículas que constituem a matéria (como os elétrons) possuem propriedades ondulatórias, como podemos descrever um elétron então?
- **O que seria essa “onda” que constitui o elétron? O elétron é uma onda se propagando em que meio?**
- Como descrever essa “onda” do elétron matematicamente?

Dualidade Onda-Partícula

- A mesma idéia da dualidade onda-partícula da radiação eletromagnética é válida para a matéria
- Bohr elaborou o Princípio da complementaridade:
 - “o caráter ondulatório e o corpuscular da natureza são complementares, isto é, ou se observa a manifestação do comportamento ondulatório de um sistema físico ou do comportamento corpuscular, nunca os dois simultaneamente”

Dualidade Onda-Partícula

- Max Born introduziu uma interpretação probabilística para a dualidade onda-partícula
- Como no caso da radiação eletromagnética, podemos descrever a propagação da matéria a partir de uma abordagem ondulatória
- Essa onda, chamada de *função de onda* e representada pela letra grega Ψ , determina a **probabilidade** da partícula ser observada em uma certa posição em um certo instante de tempo

Interpretação probabilística

- A intensidade da **radiação** eletromagnética está associada à amplitude ao quadrado do campo eletromagnético e, ao mesmo tempo, ao número de fótons
- Einstein interpretou essa amplitude ao quadrado do campo eletromagnético como uma medida do número médio de fótons por unidade de volume
- Da mesma forma, a intensidade ao quadrado da função de onda $|\Psi|^2$ determina o número de partículas de um sistema físico, ou a **probabilidade** de encontrar uma partícula em uma certa posição em um dado instante de tempo

Interpretação probabilística

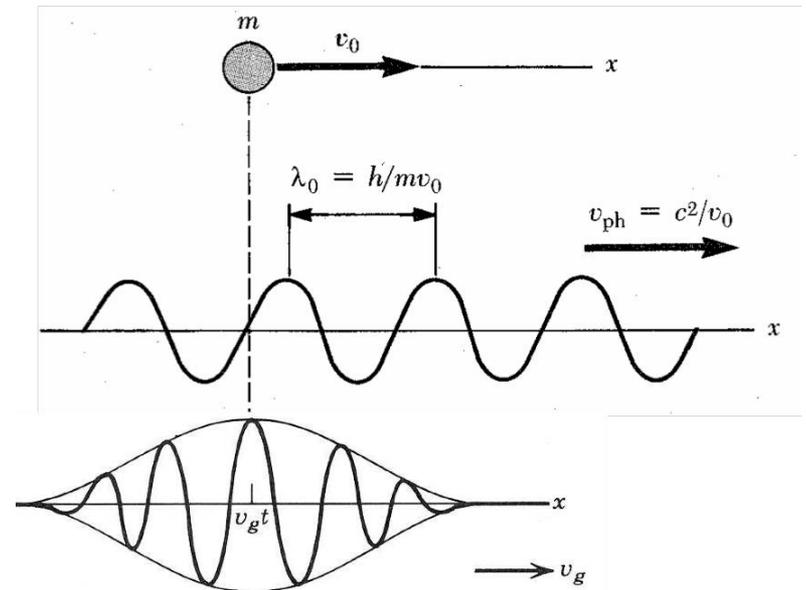
- Portanto, segundo essa interpretação, só podemos determinar um comportamento probabilístico para as partículas de matéria, a partir de sua função de onda
- Apesar dos observáveis (posição e momento, por exemplo) terem um caráter probabilístico (não-determinístico), a função de onda tem um comportamento que pode ser determinado de maneira exata

Propriedades ondulatórias da matéria

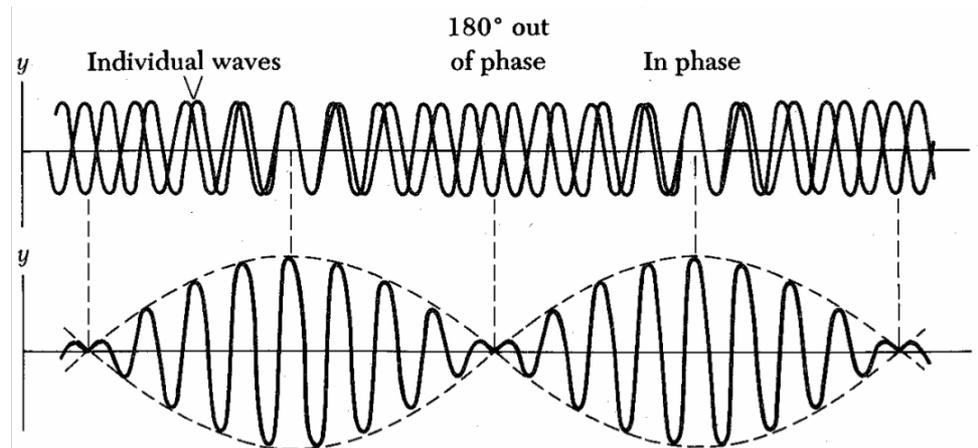
- Se as partículas que constituem a matéria (como os elétrons) possuem propriedades ondulatórias, como podemos descrever um elétron então?
- O que seria essa “onda” que constitui o elétron? O elétron é uma onda se propagando em que meio?
- **Como descrever essa “onda” do elétron matematicamente?**

Propriedades ondulatórias da matéria

- Para representar uma partícula, devemos utilizar uma onda “localizada” no espaço, ou seja, um “pacote de ondas”, cuja velocidade de grupo coincide com a velocidade da partícula



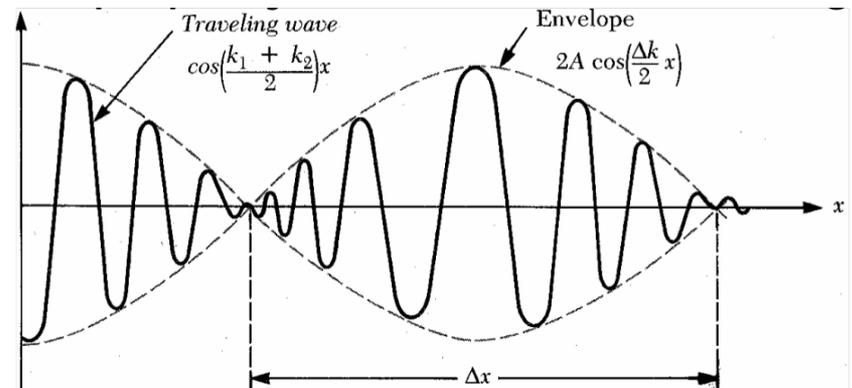
Propriedades ondulatórias da matéria



- Um pacote de ondas é obtido a partir da combinação de várias ondas de frequências diferentes
- Neste exemplo, duas ondas de frequências próximas se combinam resultando em vários pacotes ou grupos de onda

Propriedades ondulatórias da matéria

- Na realidade, a onda resultante corresponde a uma onda de frequência maior “envolta” por uma onda de frequência menor
- O pacote de onda apresenta uma relação entre sua largura e os comprimentos de onda que o compõe:



$$\Delta k \cdot \Delta x = 2\pi$$

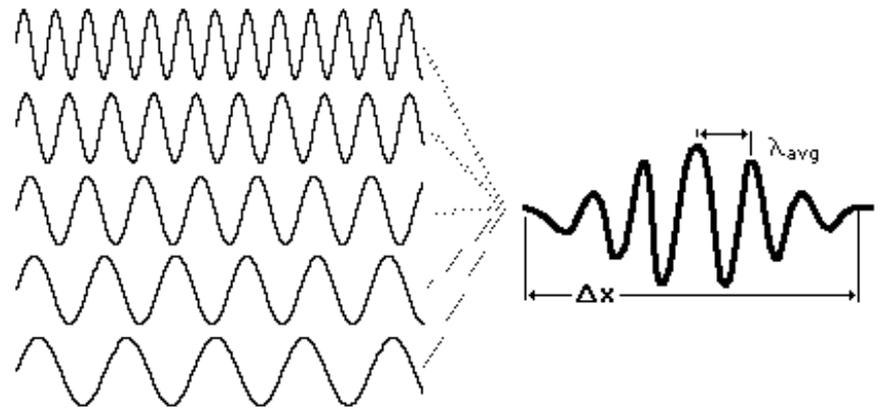
Propriedades ondulatórias da matéria

- Integral de Fourier:
para se construir um
pacote de onda é
preciso combinar
muitas frequências,
ou seja:

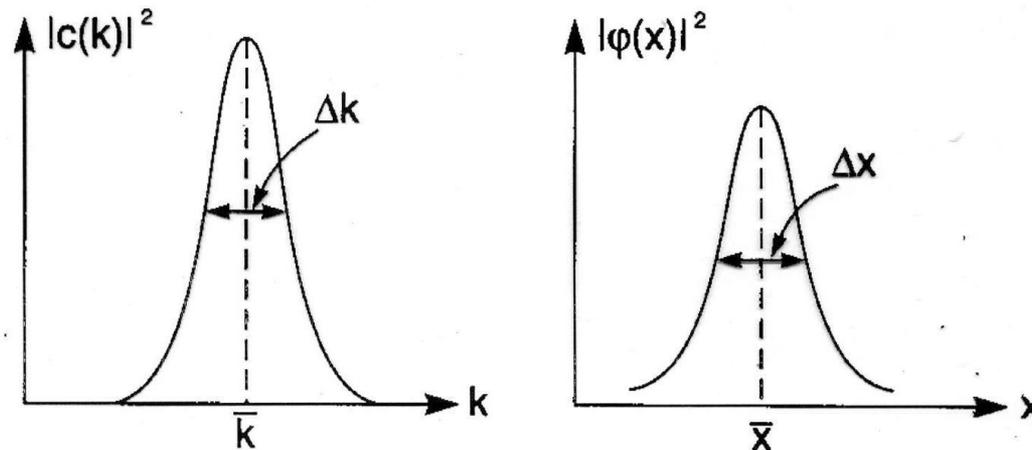
$$\Psi = \sum_{i=0}^N A_i \cos(k_i x - \omega_i t)$$

- que no limite do
contínuo resulta em:

$$\Psi = \int_{-\infty}^{\infty} A(k) \cos(kx - \omega t) dk$$



Propriedades ondulatórias da matéria



- Quanto mais estreito o pacote de onda, uma maior dispersão de comprimentos de onda é necessária e vice-versa, sendo que pode-se mostrar pelas integrais de Fourier que:

$$\Delta k \cdot \Delta x \geq 1/2$$

- Animação: <http://phys.educ.ksu.edu/vqm/html/wpe.html>

Princípio da Incerteza



- Em 1927, Werner Heisenberg propõe o “Princípio da Incerteza” que diz que é impossível determinar simultaneamente a posição e o momento de uma partícula. Matematicamente:

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar/2$$

- É importante enfatizar que a limitação imposta por esse princípio não diz respeito à instrumentação necessária para se fazer esta medida, mas é uma característica intrínseca da natureza

Princípio da Incerteza

- A relação de dispersão entre os comprimentos de onda que compõe o pacote de onda e sua largura leva ao princípio da incerteza

$$\Delta k \cdot \Delta x \geq 1/2 \Rightarrow \Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar/2$$

pois,

$$k = 2\pi/\lambda = 2\pi \cdot p/h = p/\hbar$$

- Quanto mais bem definida a posição de uma partícula (pacote de onda mais estreito), menos definido será o momento dessa partícula (uma combinação maior de comprimentos de onda, e portanto de momentos, é necessário)

Princípio da Incerteza

- O Princípio da Incerteza também pode ser enunciado em termos da energia e do tempo.
- Das propriedades do pacote de onda, tem-se que:

$$\Delta\omega \cdot \Delta t \geq 1/2$$

- como

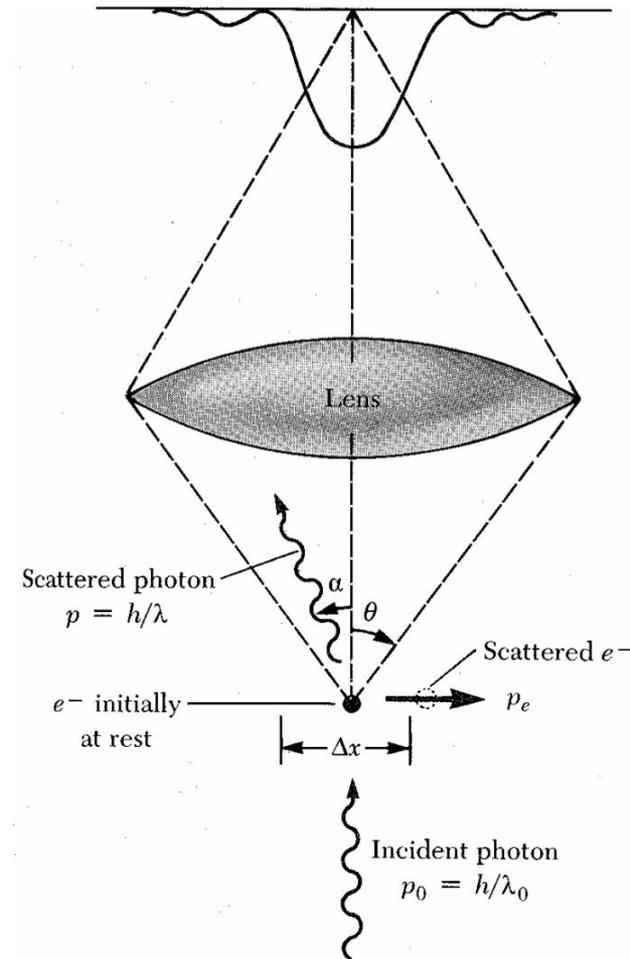
$$E = h\nu = h \cdot \omega/2\pi = \hbar\omega$$

- portanto:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$$

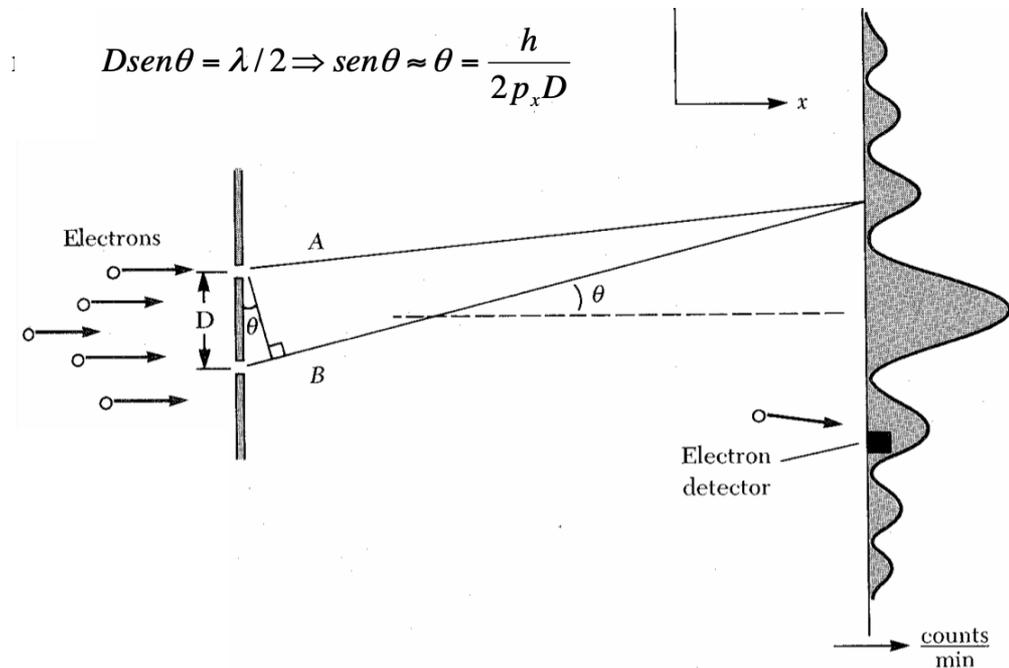
Princípio da Incerteza

- O Princípio da incerteza pode ser interpretado fisicamente através do experimento imaginário (gedanken) proposto pelo próprio Heisenberg, que corresponde à medida da posição de um elétron através de um microscópio ideal



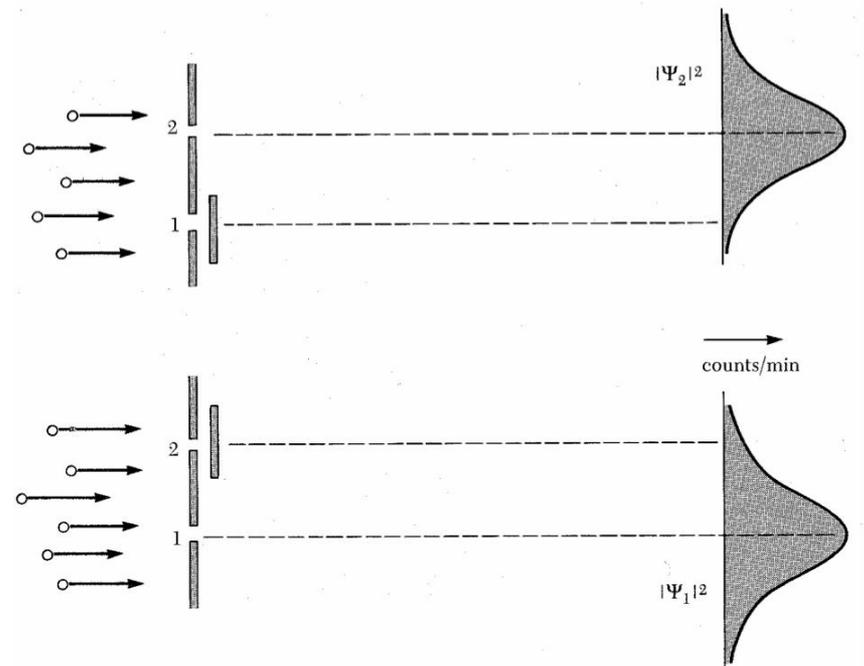
Experimento da fenda dupla

- Um feixe de elétrons incidindo em um sistema de fendas duplas apresenta o padrão de interferência ondulatório em um aparato colocado em frente às fendas, mesmo que façamos incidir um elétron por vez nas fendas



Experimento da fenda dupla

- Podemos agora interpretar o que acontece no experimento da fenda dupla com elétrons a partir da idéia da função de onda
- Se fecharmos uma das fendas, medimos $|\Psi_1|^2$ ou $|\Psi_2|^2$ que é o mesmo resultado que obteríamos para um sistema físico composto exclusivamente de partículas



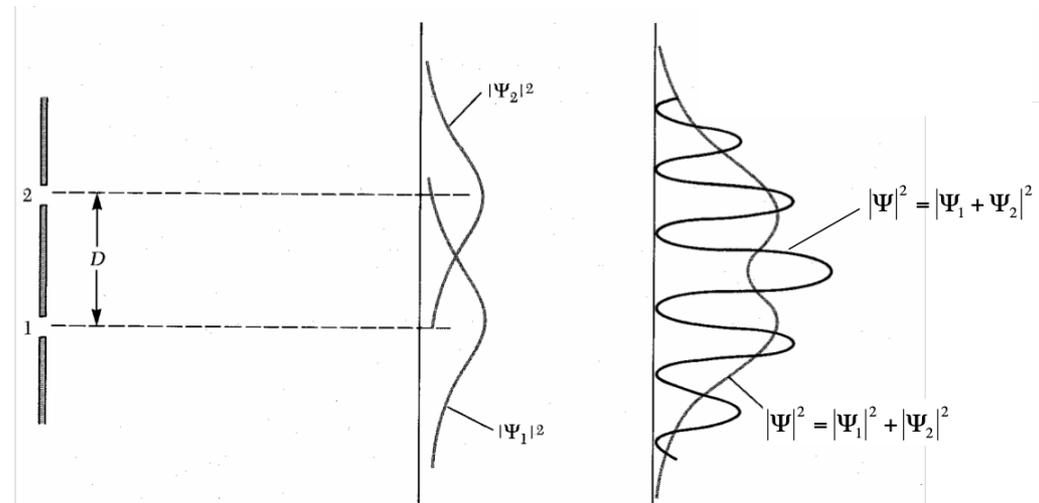
Experimento da fenda dupla

- Portanto, se o elétron se comportasse como partícula teríamos a distribuição correspondente a

$$|\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2$$

- Como ele se comporta como uma onda, temos

$$|\Psi_1 + \Psi_2|^2$$



Experimento da fenda dupla

- É possível determinar por qual fenda o elétron passou?
- Para isso, precisamos detetar o elétron através da interação de uma partícula (um fóton, por exemplo)
- Isso gera uma variação no momento do elétron dada por:

$$\frac{\Delta p_y}{p_x} \ll \theta = \frac{h}{2p_x D} \Rightarrow \Delta p_y \ll \frac{h}{2D}$$

- Por outro lado, precisamos que: $\Delta y \ll D$
- Essas duas condições levam a
que é uma violação do princípio de incerteza

$$\Delta p_y \Delta y \ll \frac{h}{2D} \cdot D = \frac{h}{2}$$

Limitações da “Antiga” Teoria Quântica

- A teoria só trata de sistemas periódicos (regra de quantização de Wilson-Sommerfeld)
- Não é capaz de prever a taxa de transição entre estados quânticos
- É bem sucedida apenas na descrição de átomos de um único elétron
- Apresenta “lacunas conceituais”

Limitações da “Antiga” Teoria Quântica

- A hipótese de de Broglie associa propriedades ondulatórias com a matéria mas não diz como essas propriedades evoluem no tempo e espaço, ou seja, não determina de maneira exata a função de onda
- Ela também não diz como tratar sistemas em que o comprimento de onda não é constante, ou seja, quando forças estão presentes no sistema físico em estudo
- E não fornece uma relação quantitativa entre todas as propriedades ondulatórias (função de onda) e as propriedades corpusculares (observáveis) das partículas

Teoria de Schroedinger



- Em 1925, Erwin Schroedinger desenvolve uma teoria para descrever o comportamento das funções de onda
- Ele propõe uma equação que permite obter a forma matemática da função de onda.
- Essa equação depende do potencial, isto é, das forças presentes no problema em questão
- Essa equação não pode ser deduzida, mas podemos dar um “palpite bem fundamentado” e verificar se ele descreve bem a natureza

Teoria de Schroedinger

- Essa equação deve ser consistente com as hipóteses de Einstein e de Broglie
- Ela deve reproduzir a conservação de energia
- Deve ser linear, para contemplar o princípio da superposição



Próxima disciplina

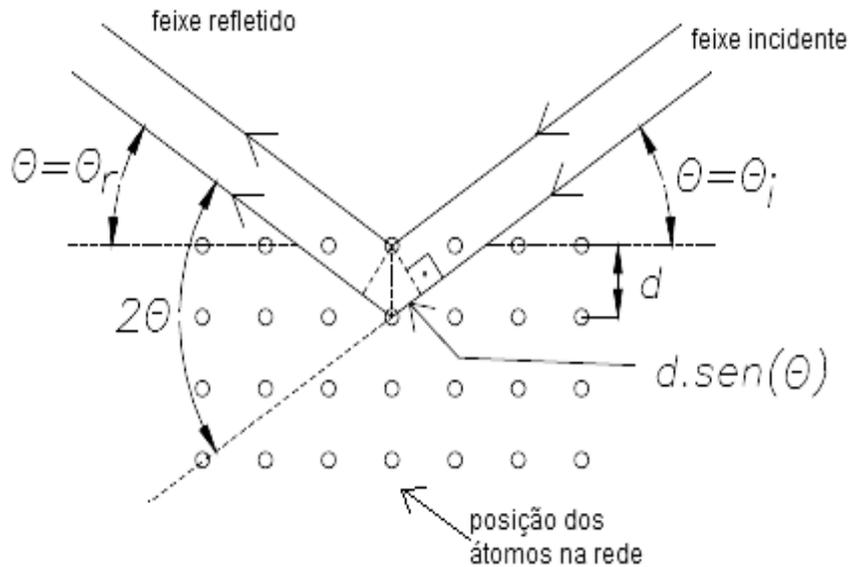


Difração de elétrons

Parte Experimental

Usaremos estruturas cristalinas como objetos difratantes.

Difração de RX em cristais



- **Lei de Bragg** $n\lambda = 2d \text{sen}\theta$ $n = \text{ordem de difração}$

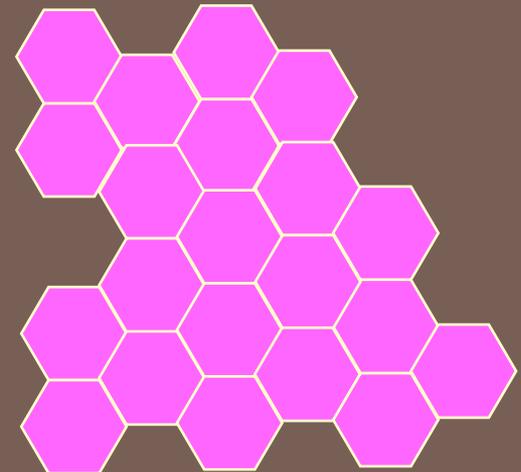
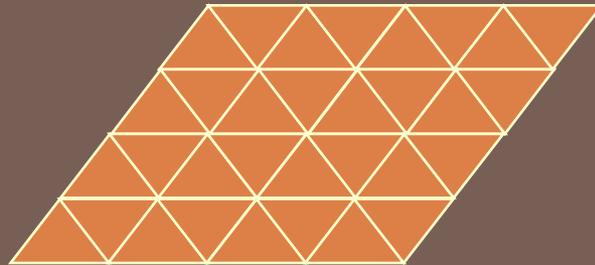
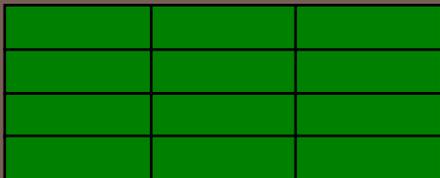
Lembre que $E = hc/\lambda$

What is a Crystal

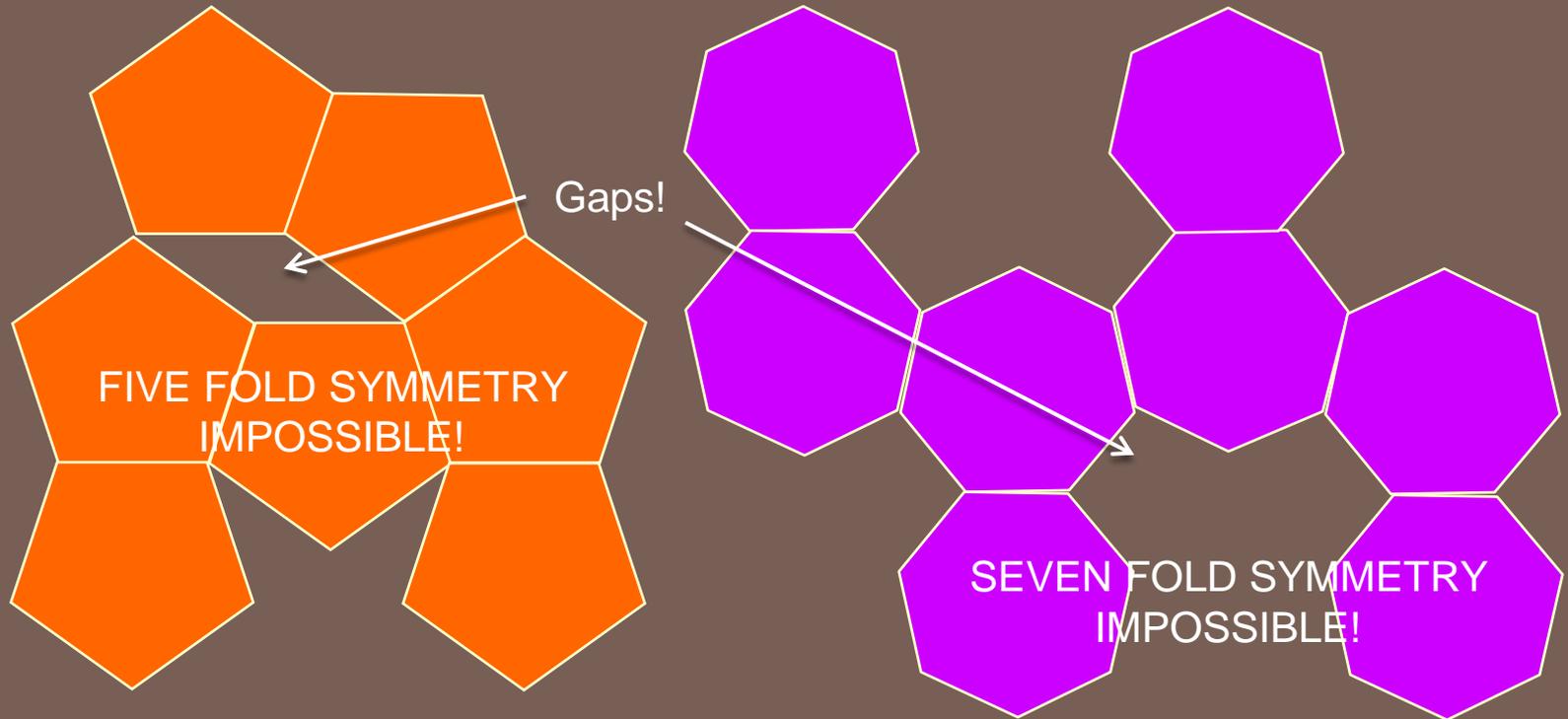
In Crystals,

Atoms or atomic clusters repeat periodically, analogues to a tessellation in 2D constructed from a single type of tile

Try tiling the plane with identical units! Only 2, 3, 4 and 6 fold symmetries are possible.



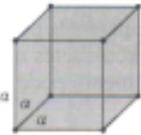
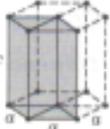
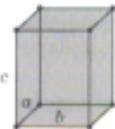
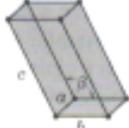
Other rotations are forbidden!



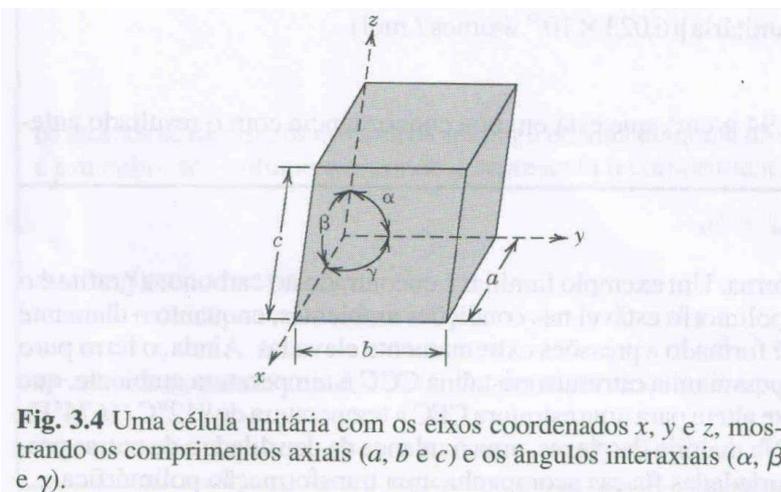
Crystallographic Restriction Theorem

Estrutura cristalina

Tabela 3.2 Relações entre os Parâmetros de Rede e Figuras Mostrando as Geometrias das Células Unitárias para Sete Sistemas Cristalinos

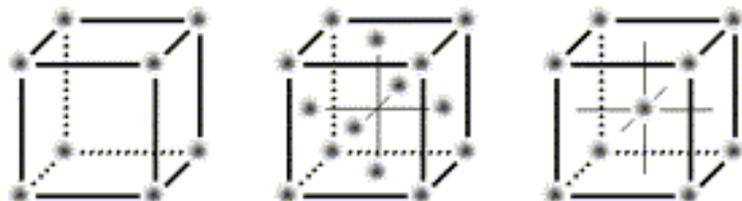
Sistema Cristalino	Relações Axiais	Ângulos Interaxiais		Geometria da Célula Unitária
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	1	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2	
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	1	
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	2	
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1	

Tipos de redes cristalinas

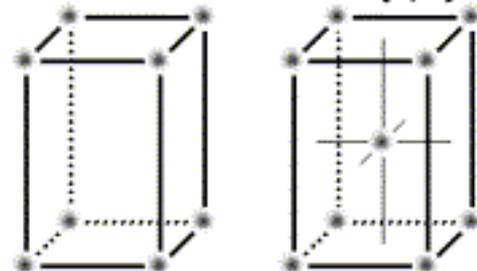


AS 14 REDES DE BRAVAIS

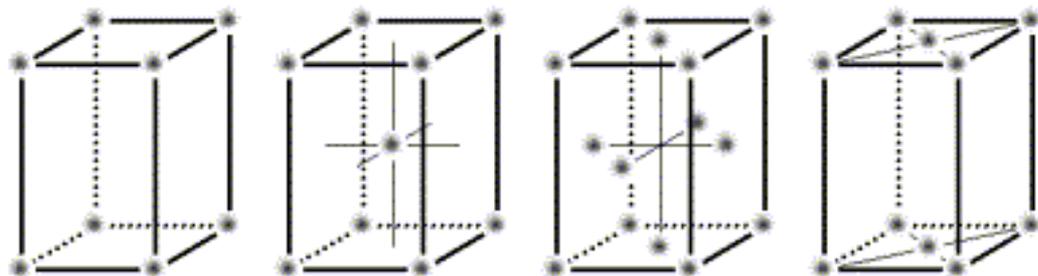
CUBICA (P, F, I)



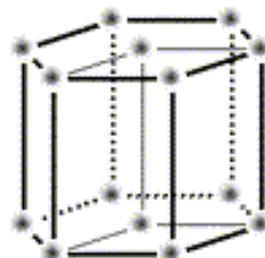
TETRAGONAL (P, I)



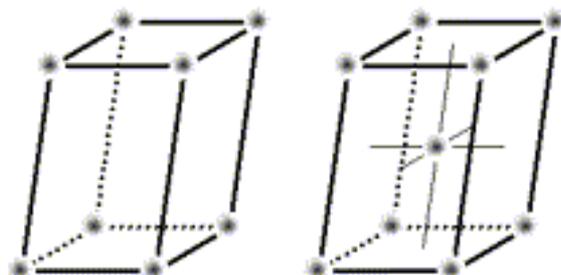
ORTORRÓMBICA (P, I, F, C)



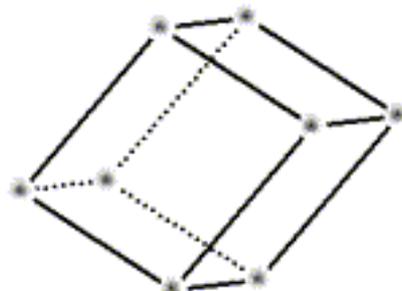
**TRIGONAL /
HEXAGONAL P**



MONOCLÍNICA (P, C)



TRICLÍNICA



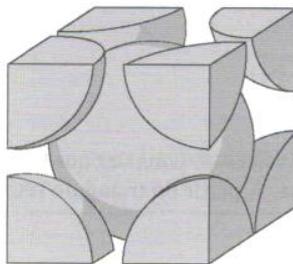
TRIGONAL



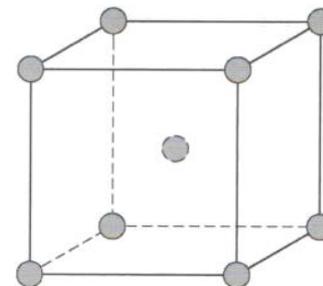
Estrutura cristalina

Rede cúbica de
corpo centrado

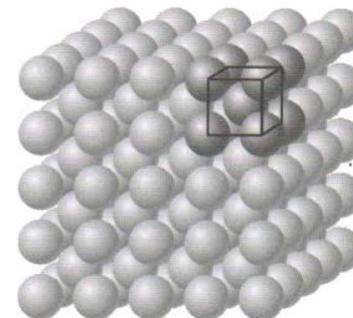
Célula unitária com
esferas rígidas



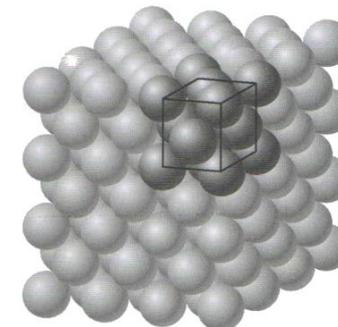
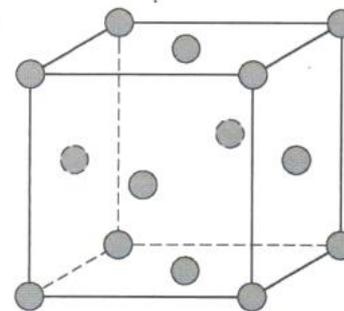
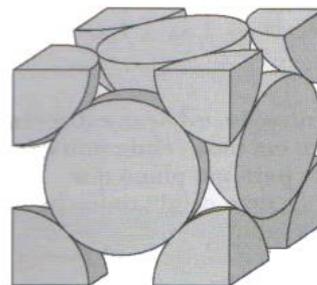
Célula unitária com
esferas reduzidas



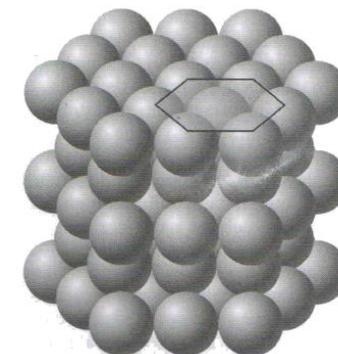
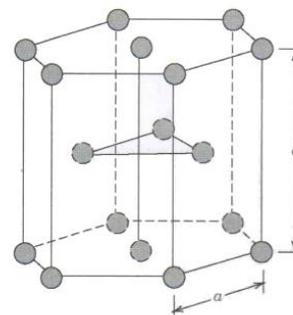
Agregado com
muitos átomos



Rede cúbica de
face centrada



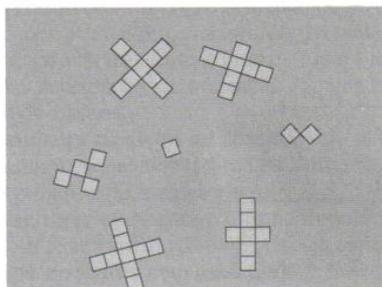
Rede hexagonal
compacta



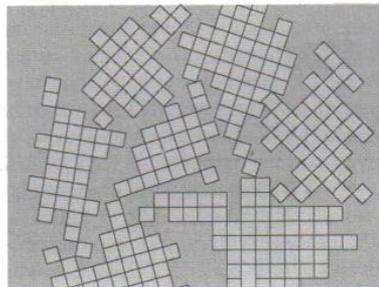
Estrutura cristalina

policristais

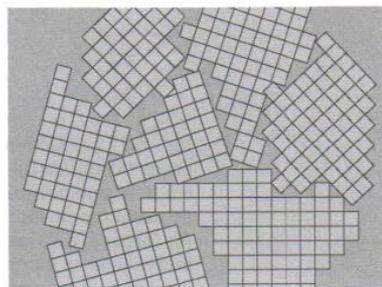
Estágios de solidificação de um material policristalino



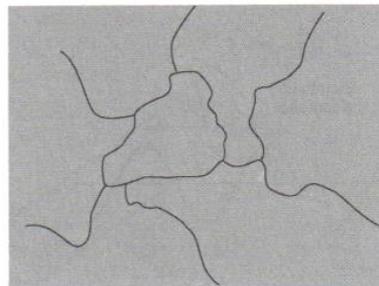
(a)



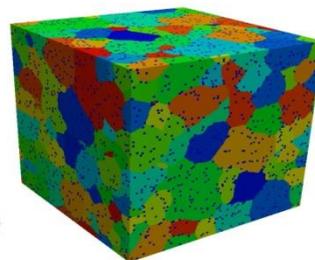
(b)



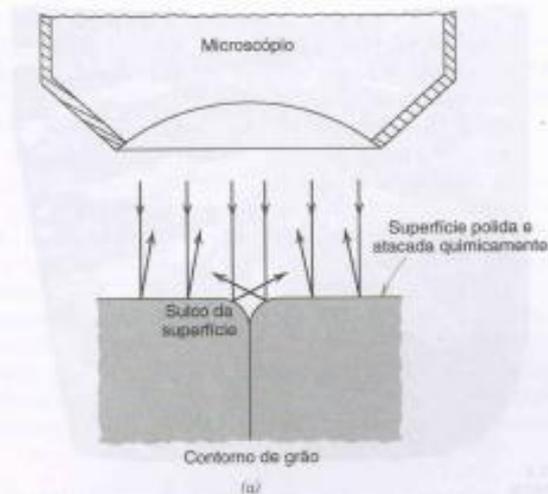
(c)



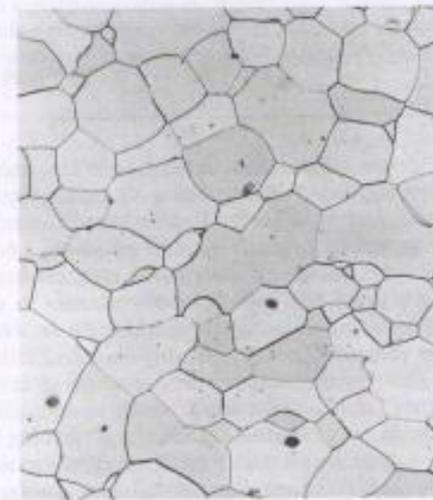
(d)



Técnica de observação de contornos de grãos



(a)



Aço "elétrico" (p/ motores)



Um lingote de chumbo policristalino de elevada pureza.

Estrutura cristalina

Difração de Raios X e Determinação de Estruturas Cristalinas

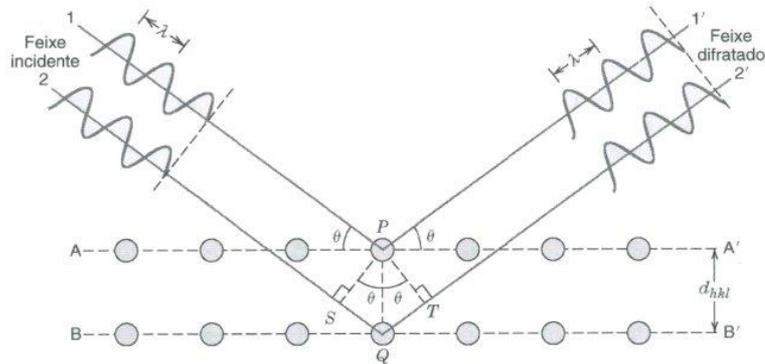


Fig. 3.18 Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').

Difração nas variações da densidade eletrônica e Lei de Bragg

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

Onde, para uma rede cúbica:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Técnica de Medida

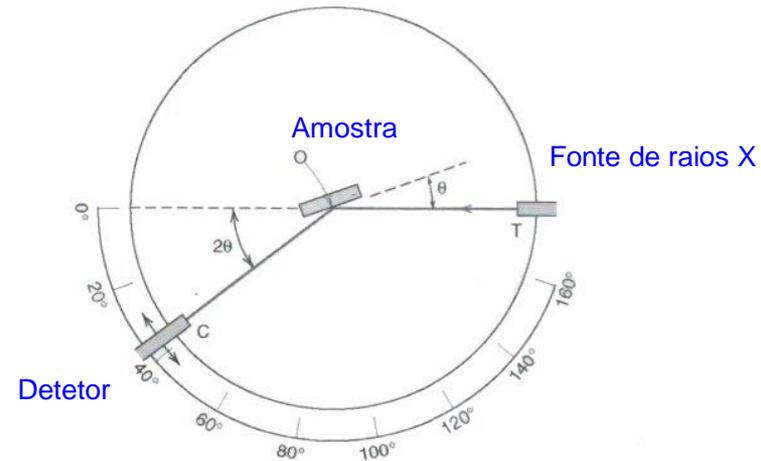


Fig. 3.19 Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; T = fonte de raios X, A = amostra, C = detector e O = o eixo em torno do qual a amostra e o detector giram.

- 1) Geometria simétrica (θ - 2θ), onde visualizam-se planos cristalinos paralelos à superfície da amostra.
- 2) Geometrias assimétricas, em geral para aplicações específicas.

Estrutura cristalina

Difração de Raios X e Determinação de Estruturas Cristalinas

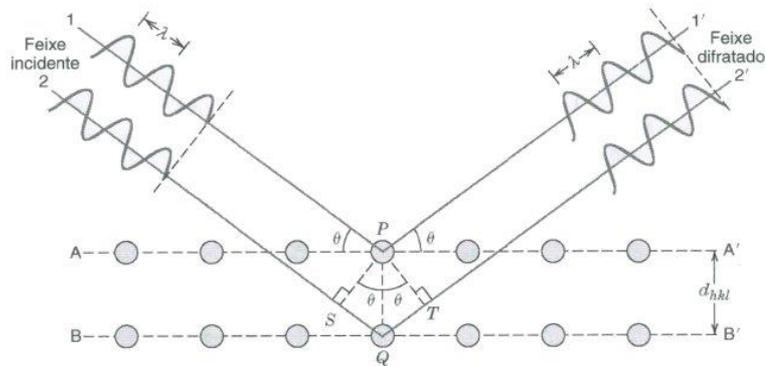


Fig. 3.18 Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').

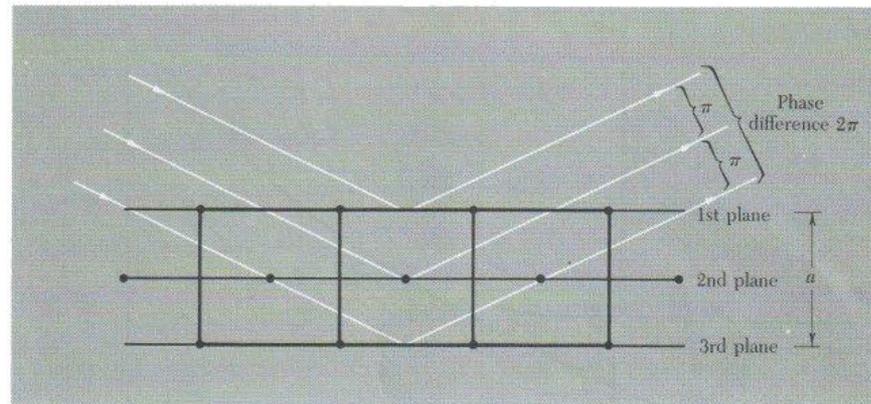


Figure 16 Explanation of the absence of a (100) reflection from a body-centered cubic lattice. The phase difference between successive planes is π , so that the reflected amplitude from two adjacent planes is $1 + e^{-i\pi} = 1 - 1 = 0$.

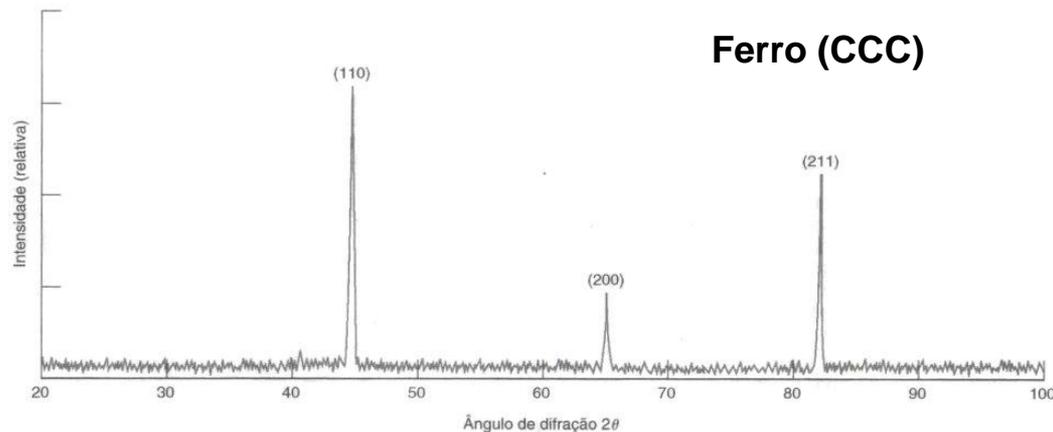
Para rede **CCC**, valores possíveis para (hkl) são tais que **h+k+l= inteiro par**

Difração nas variações da densidade eletrônica e Lei de Bragg

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta$$

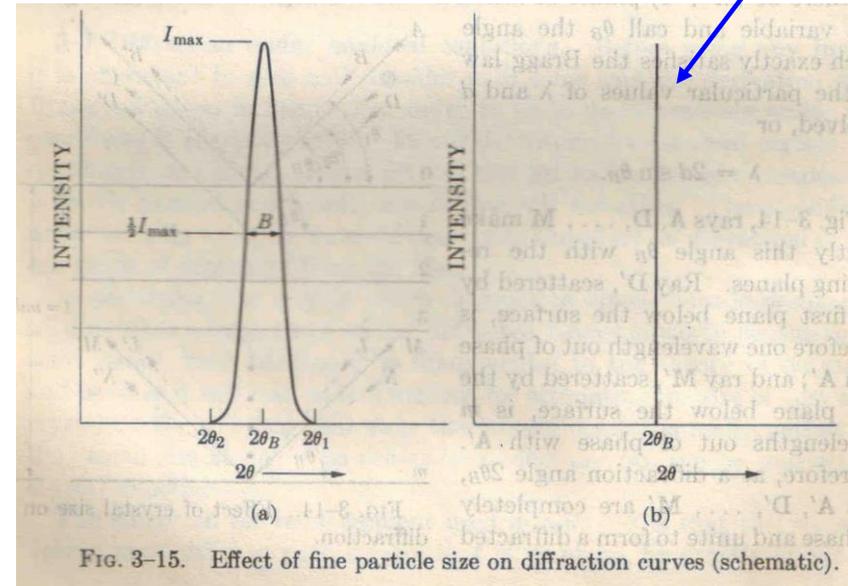
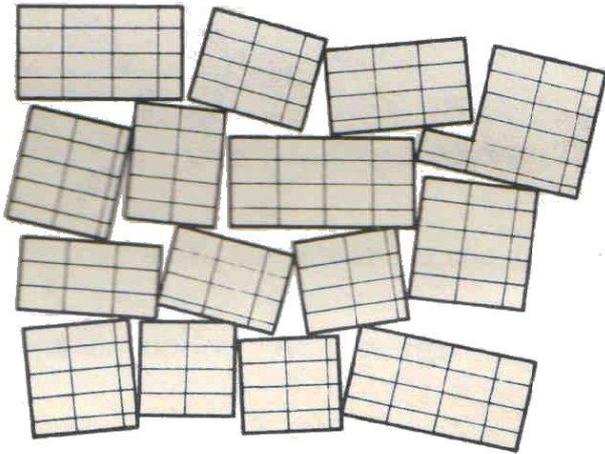
Onde, para uma rede cúbica:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$



Estrutura cristalina

Difração de Raios X e Fórmula de Scherrer



Fórmula de Scherrer

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

Onde, t é a tamanho do grão e B é a dispersão angular do pico de difração.

Exemplo: considere

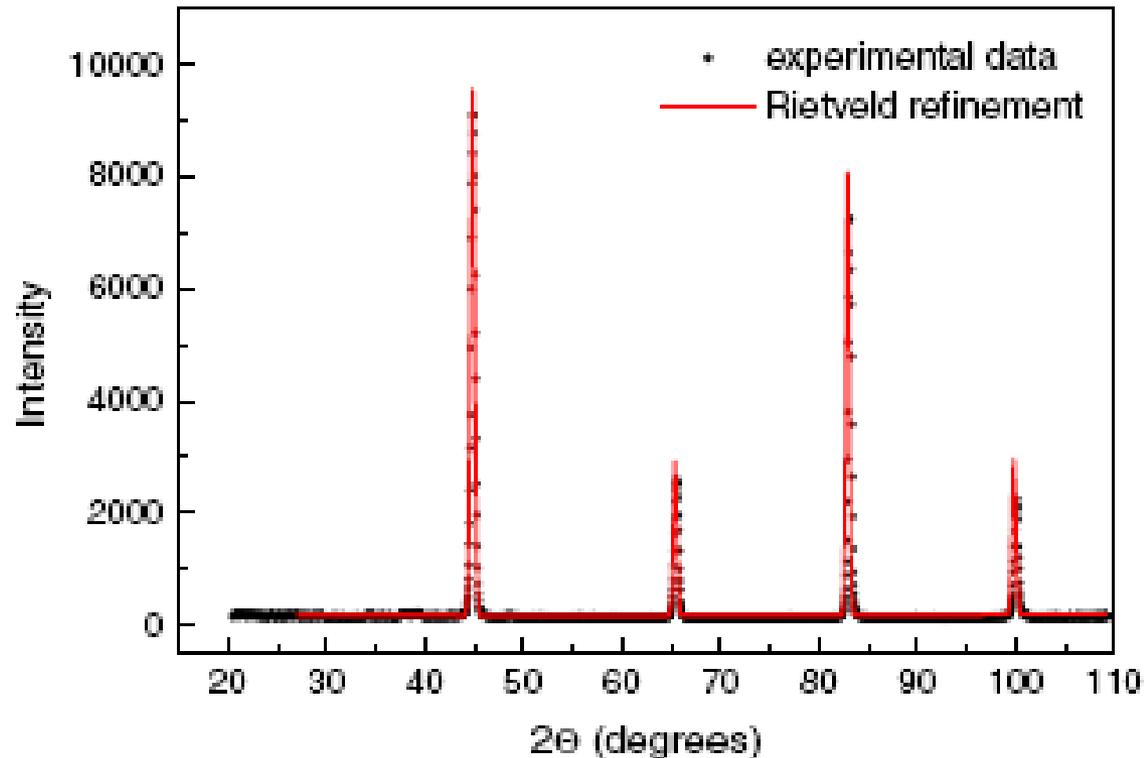
$\lambda = 1,5 \text{ \AA}$, $\theta = 49^\circ$ e
a espessura do
grão = 500 \AA .

Calcule a dispersão
angular.

$B = 4 \times 10^{-3} \text{ rad} = 0,2^\circ$

Estrutura cristalina

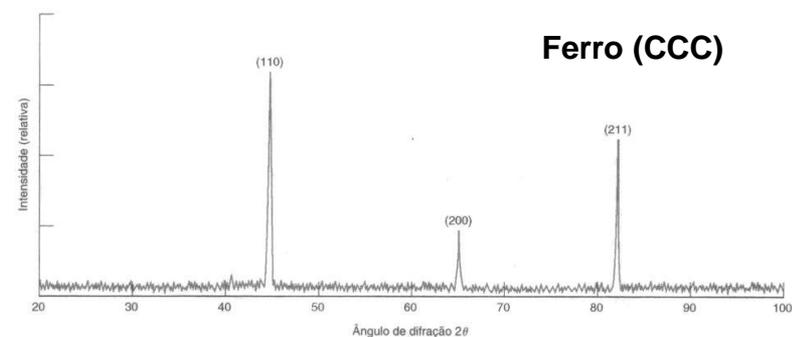
Difração de neutrons



Material:
Aço Eurofer (CCC)

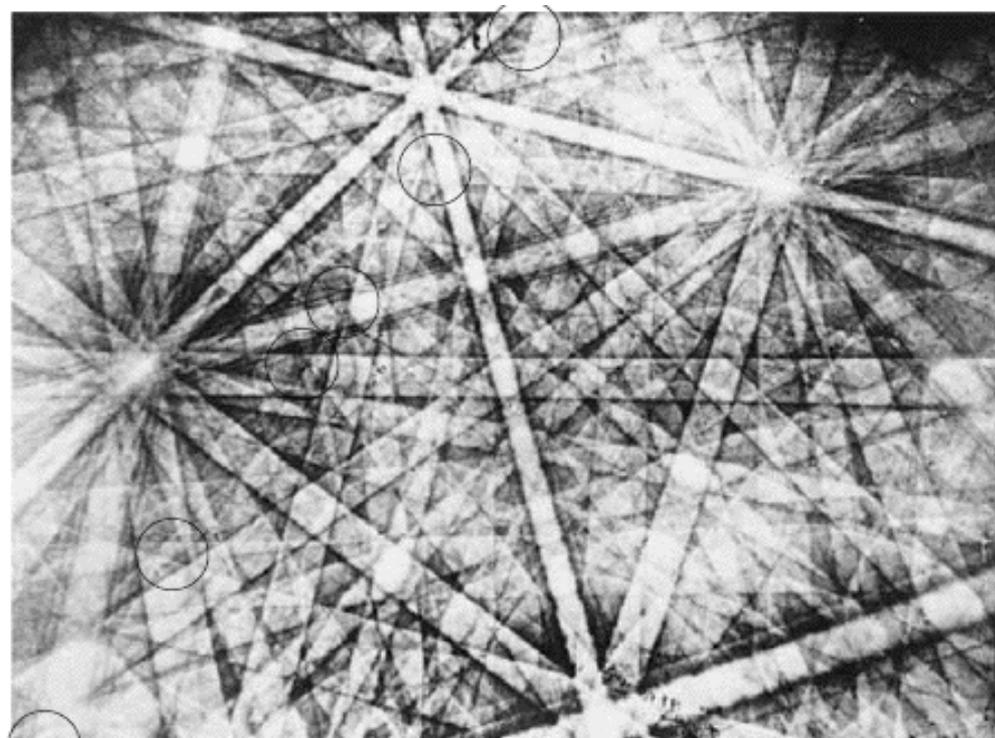
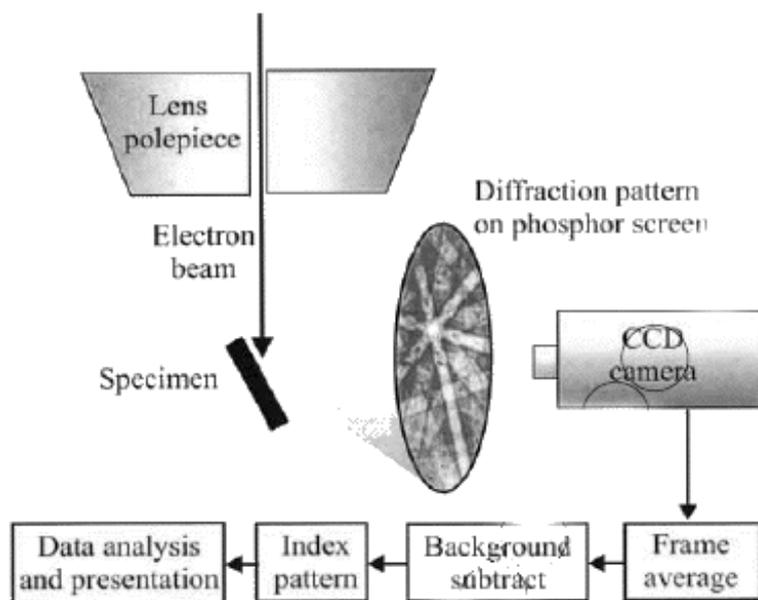
Fig. 1. Neutron diffraction data from Eurofer 97. The continuous line is a fit to the data after Rietveld refinement.

Para rede **CCC**, valores possíveis para (hkl)
são tais que **$h+k+l = \text{inteiro par}$**



Estrutura cristalina

EBSD (Difração retro-espalhada de elétrons)



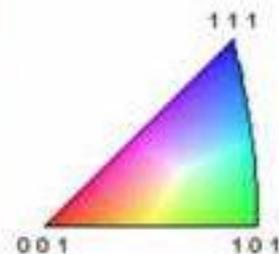
EBSD de germânio

Estrutura cristalina



EBSD (Difração de elétrons por retroespalhamento)

Esta técnica utiliza um microscópio eletrônico de veredura.



Material: Aço Eurofer (CCC)

Difração de elétrons

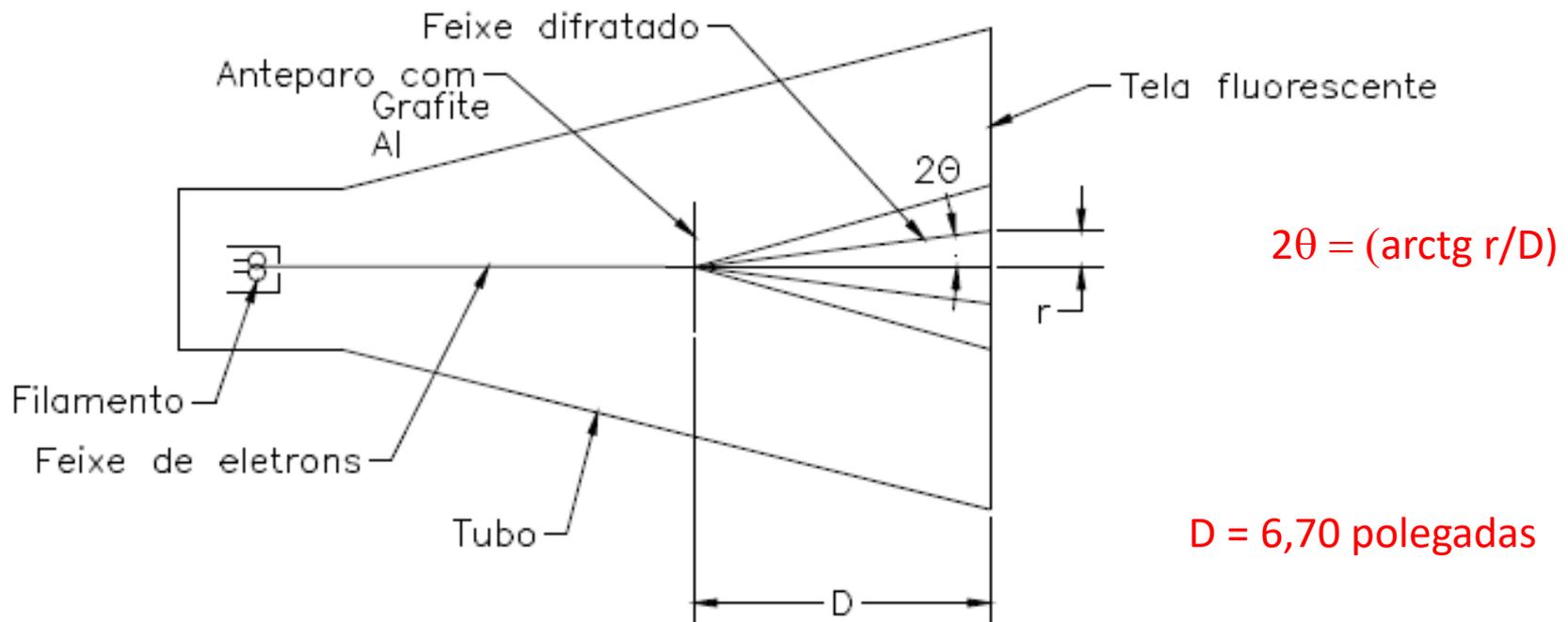
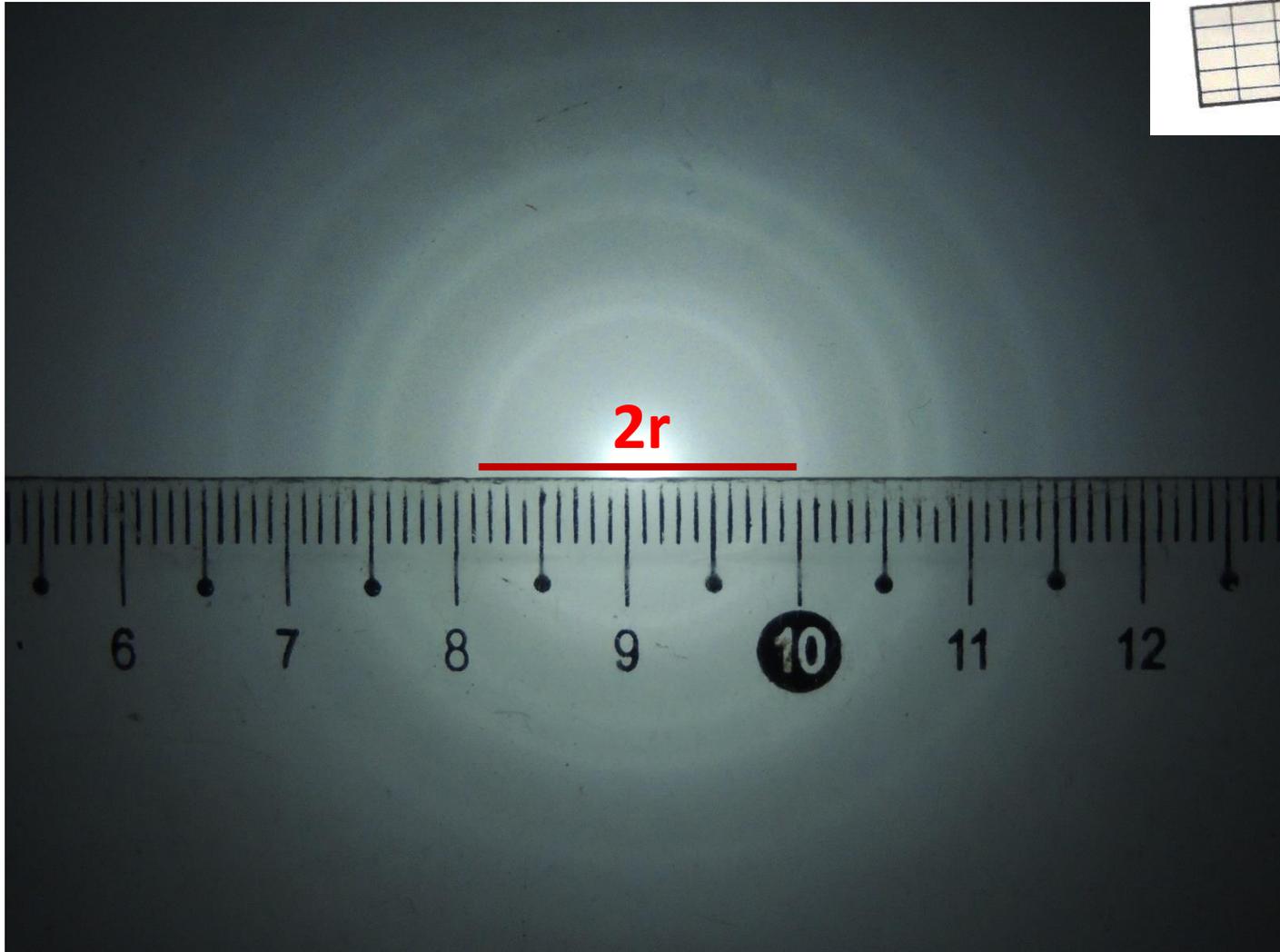
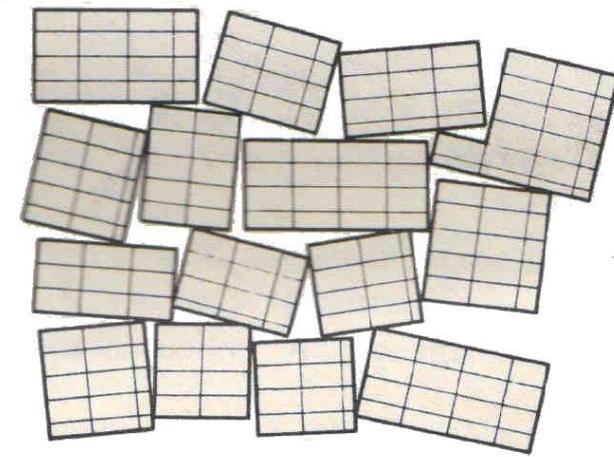


Figura c-1. Tubo de raios catódicos para medida de difração de elétrons.

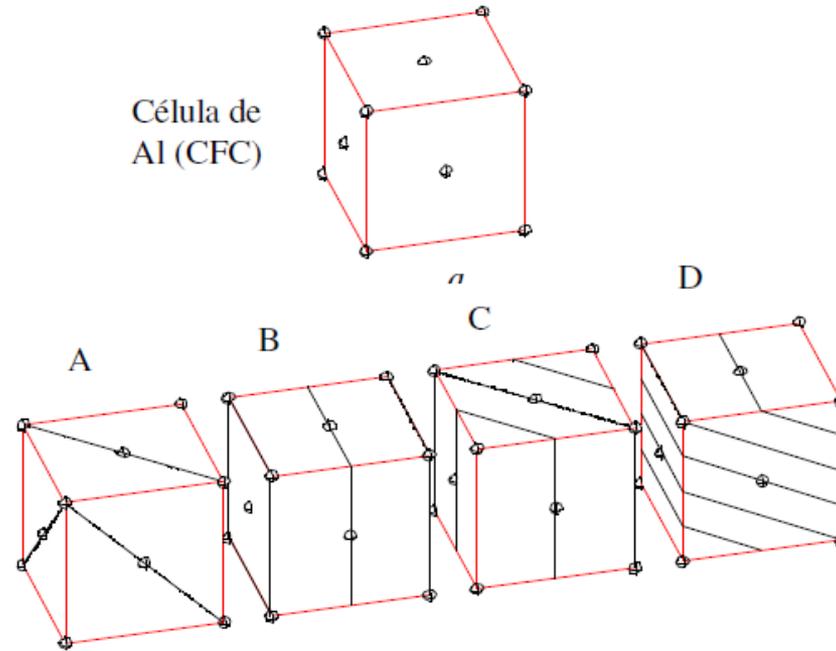
Policristal de Al



Fórmula de Scherrer

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

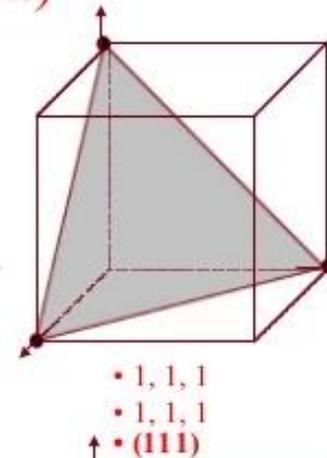
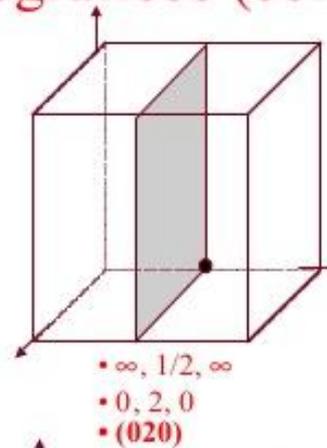
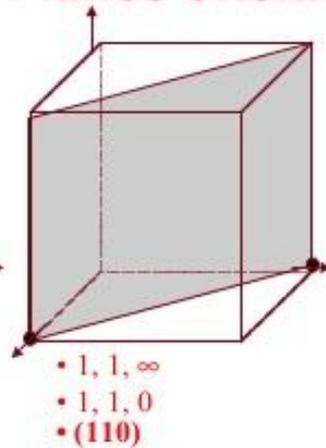
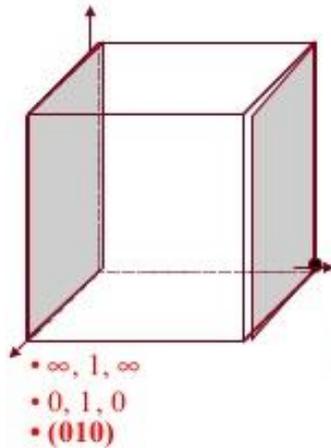
A estrutura policristalina do alumínio



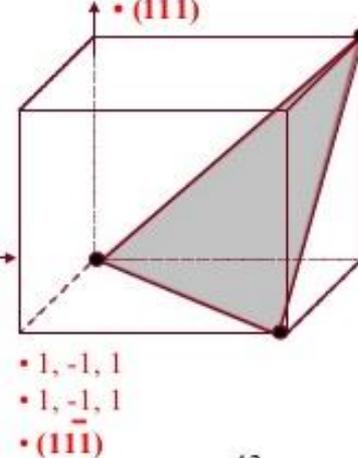
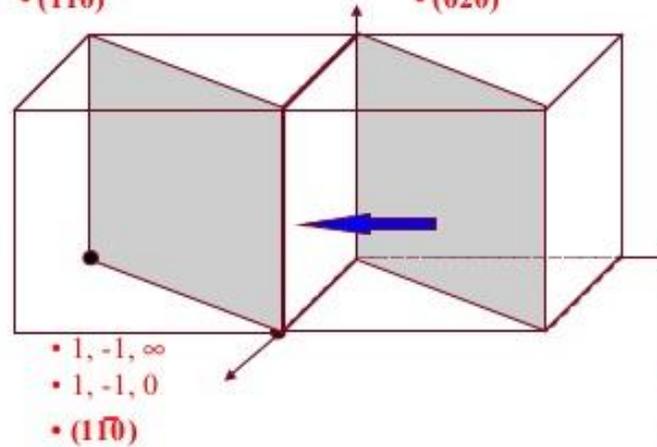
$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Figura c-4 - Célula cúbica de faces centradas e correspondentes famílias de planos cristalinos com d em ordem decrescente (A,B,C,D).

Planos cristalográficos (cont.)



Quando as intersecções com os eixos não são óbvias, deve-se deslocar o plano ou a origem até obter as intersecções corretas.



Os ângulos de difração são obtidos de:

$$2\theta = (\text{arctg } r/D)$$

onde r é a distância entre o ponto de incidência do feixe direto e um ponto de máximo da figura de interferência, medida sobre a tela fluorescente, e D é a distância entre o alvo e a tela = 6,70 polegadas!

Lei de Bragg :

$$n\lambda = 2d \text{ sen}\theta$$

Tabela c-2 - Parâmetros de um cristal de alumínio (CFC), $a = (4.04 \pm 0.01) \text{ \AA}$.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

Família	d	n	$\frac{2d}{n}$	Ângulo
A	$\frac{a}{\sqrt{3}}$	1	$\frac{2a}{\sqrt{3}}$	θ_1
B	$\frac{a}{2}$	1	a	θ_2
C	$\frac{a}{2\sqrt{2}}$	1	$\frac{a}{\sqrt{2}}$	θ_3
D	$\frac{a}{\sqrt{11}}$	1	$\frac{2a}{\sqrt{11}}$	θ_4
A	$\frac{a}{\sqrt{3}}$	2	$\frac{a}{\sqrt{3}}$	θ_5
B	$\frac{a}{2}$	2	$\frac{a}{2}$	θ_6

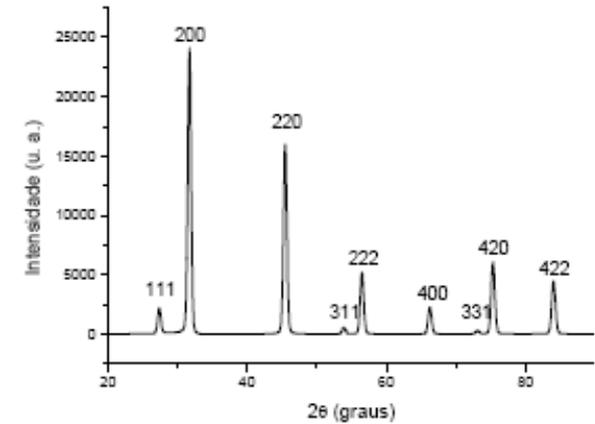


Figura 12. Padrão de difração de pó (difratograma) do NaCl

Vamos analisar os 4 primeiros halos de difração e determinar λ (para cada halo)

Determinar valor médio de λ e respectiva incerteza e comparar com λ de deBroglie (lembrar que tensão de aceleração dos elétrons foi de 10 kV)

Cristal de grafite

Pela lei de Bragg:

$$\lambda = \frac{2d \sin(\theta)}{n} \quad (4)$$

onde d é a distância interplanar de uma certa família de planos cristalinos e n é a ordem da difração.

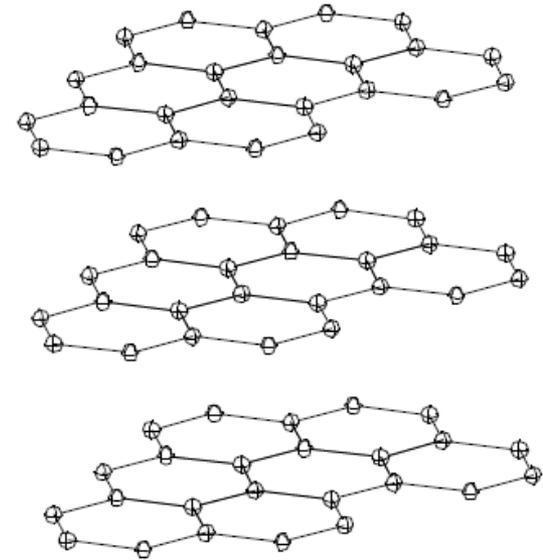
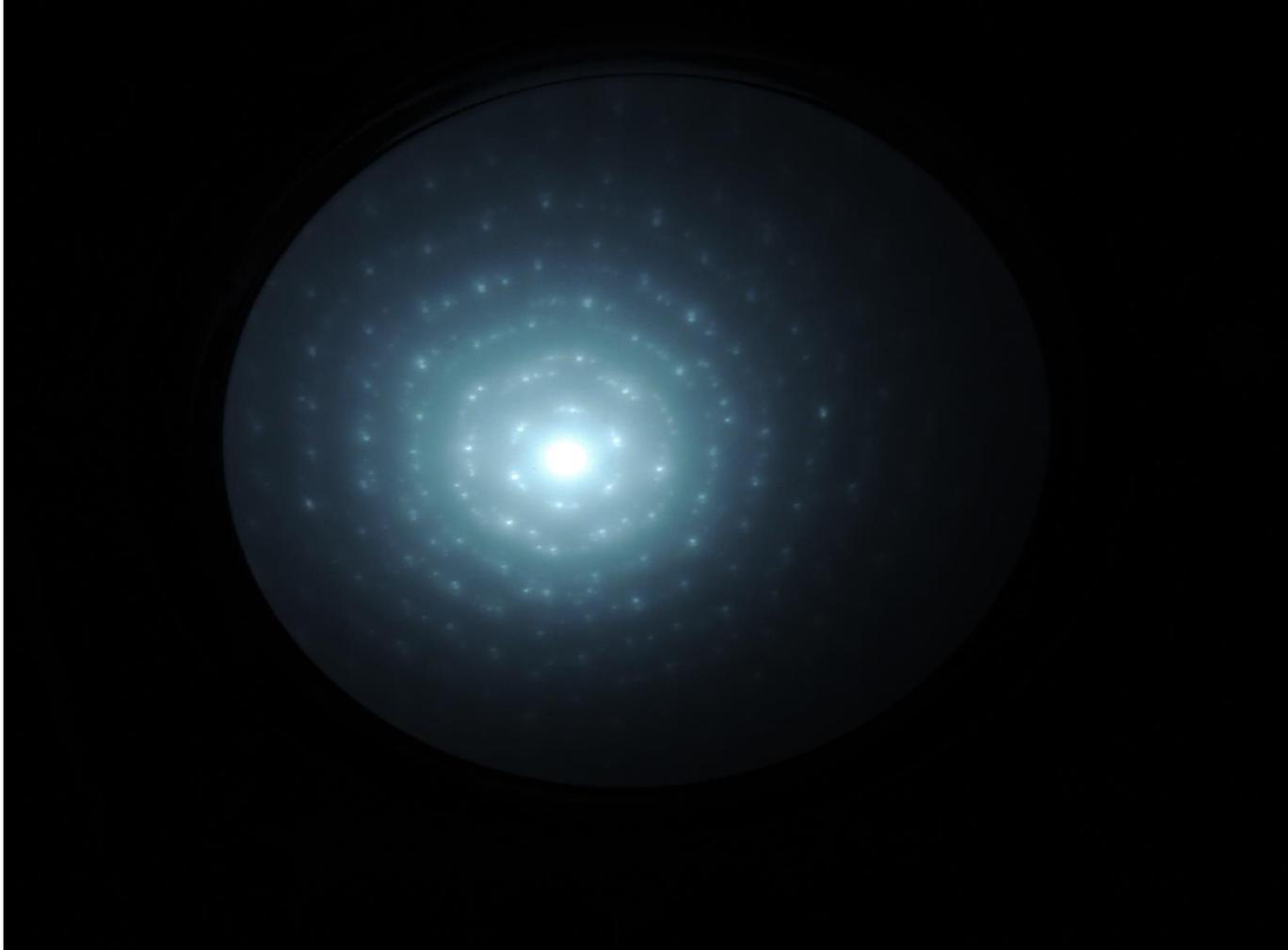


Figura c-2. Camadas de rês hexagonais de um cristal de grafite em perspectiva.

Cristal de grafite



Cristal de grafite

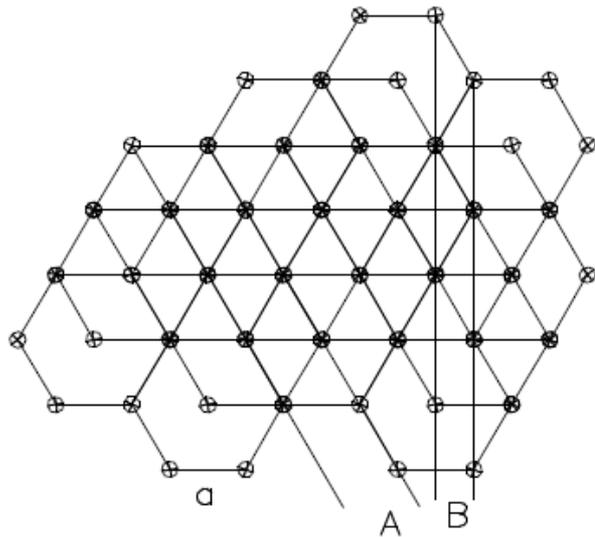


Figura c-3. Vista superior do cristal de grafite mostrando as famílias de planos A e B.

que correspondem aos menores ângulos de difração para um dado λ .

Tabela c-1 - Parâmetros da rede cristalina do grafite, $a = (2.46 \pm 0.01) \text{ \AA}$ (fig. c-3).

Família	d	n	$\frac{2d}{n}$	Ângulo
A	$\frac{a\sqrt{3}}{2}$	1	$a\sqrt{3}$	θ_1
B	$\frac{a}{2}$	1	a	θ_2
A	$\frac{a\sqrt{3}}{2}$	2	$\frac{a\sqrt{3}}{2}$	θ_3

Síntese

A análise será feita apenas na imagem para o material policristalino de Alumínio.

- 1) Calcule o comprimento de onda de de Broglie dos elétrons no tubo de raios catódicos (a tensão de aceleração usada foi de 10kV).
- 2) Para os quatro primeiros halos de difração calcule o comprimento de onda de Bragg, com as respectivas incertezas.
- 3) Calcule o valor médio do comprimento de onda de Bragg (com a respectiva incerteza) e compare com o valor do comprimento de onda dos elétrons.