ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

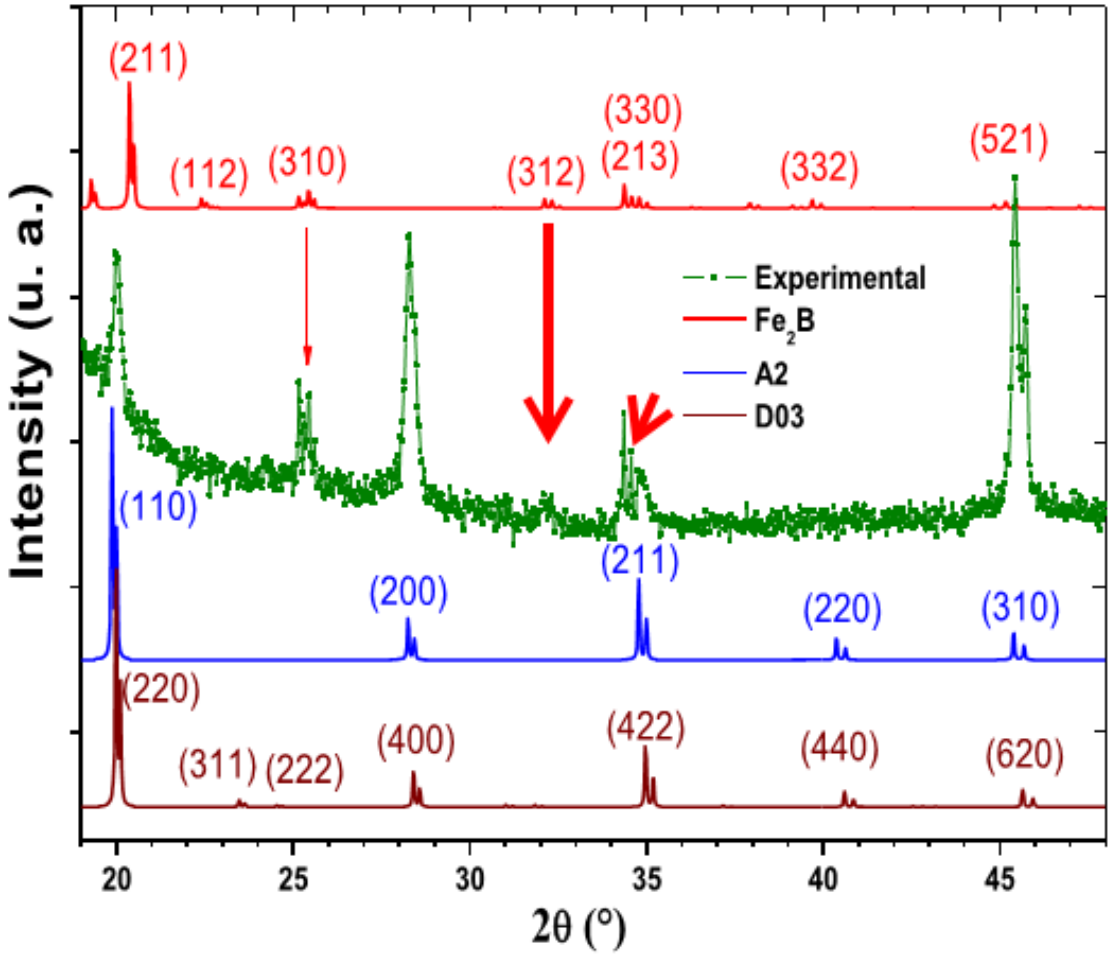
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Intensidade do feixe difratado

PMT 3301 – Fundamentos de Cristalografia e Difração;

Intensidade do feixe difratado

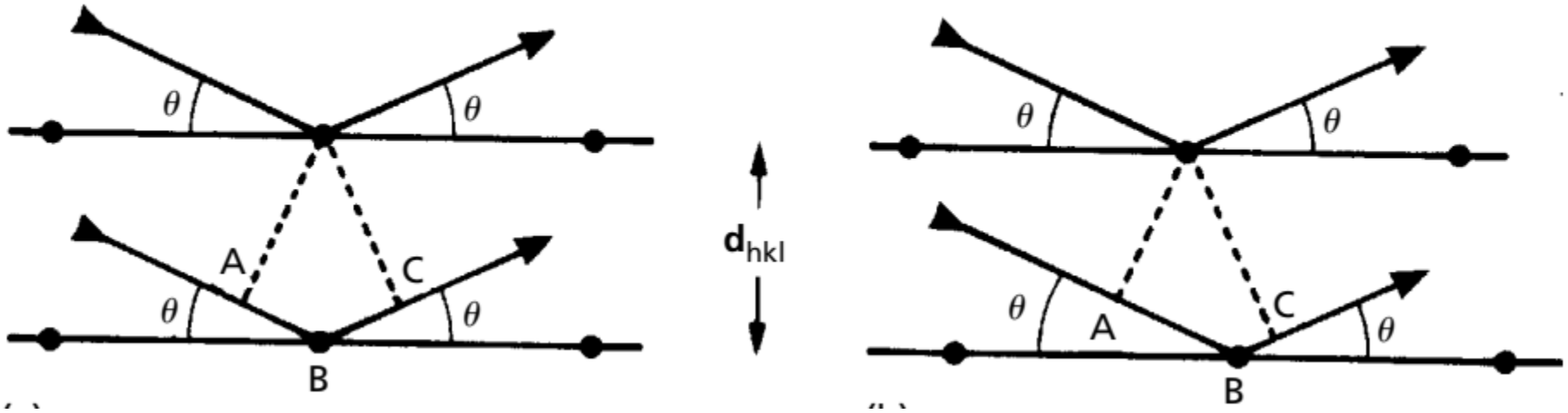
Qual a razão de nem todos os planos serem difratados?



Lei de Bragg

- A Lei de Bragg está relacionada com a distância interplanar somente;
- A posição dos átomos no plano não é relevante.

$$n\lambda = 2d\,\mathrm{sen}\theta$$



Intensidade do feixe difratado

- Ao longo deste tópico, iremos ver quais são os fatores que podem influenciar na intensidade dos picos cristalinos;
- A primeira hipótese é que a Lei de Bragg é satisfeita;
- Nesta condição, sempre aparecera algum pico de difração?
- Pode ou não acontecer.

Intensidade do feixe difratado

O posicionamento dos átomos influenciam na difração?

- Vamos imaginar as duas células unitárias abaixo;
- Ambas são ortorrômbicas;
- Com dois átomos dentro da célula unitária;
- A célula da esquerda é base centrada;
- A célula da direita é corpo centrado.

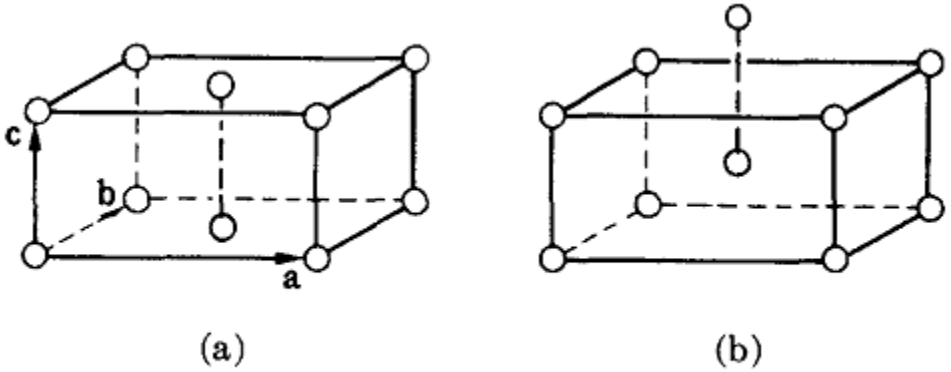
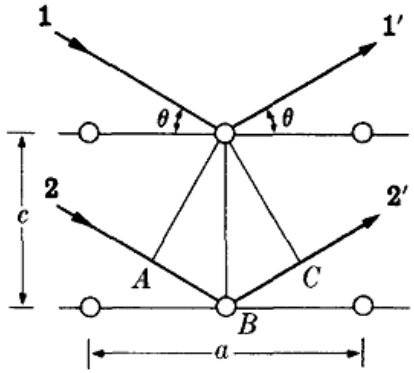


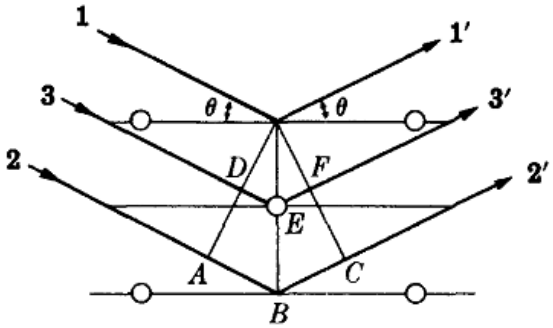
Fig. 4–1 (a) Base-centered and (b) body-centered orthorhombic unit cells.

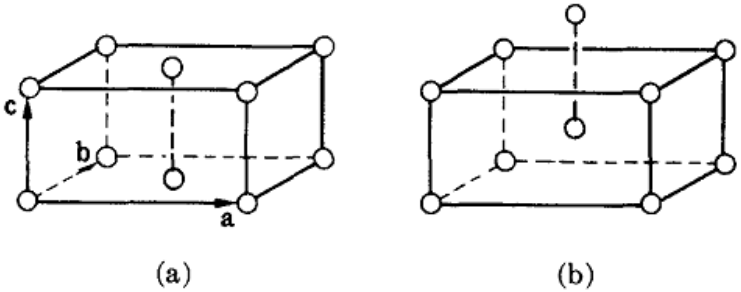
Intensidade do feixe difratado

O posicionamento dos átomos influenciam na difração?

- Considere as reflexões do plano (001);
- No caso da célula unitária de base centrada;
- A Lei de Bragg será satisfeita para algum θ e λ;
- No caso da célula unitária de corpo centrada;
- Existe um plano atômico intermediário;
- No caso dos raios 1 e 2, existe uma condição para satisfazer a Lei de Bragg;
- Os raios 3 está completamente fora de fase e anula o efeito da difração;
- Por essa razão, não existe a difração do plano (001).



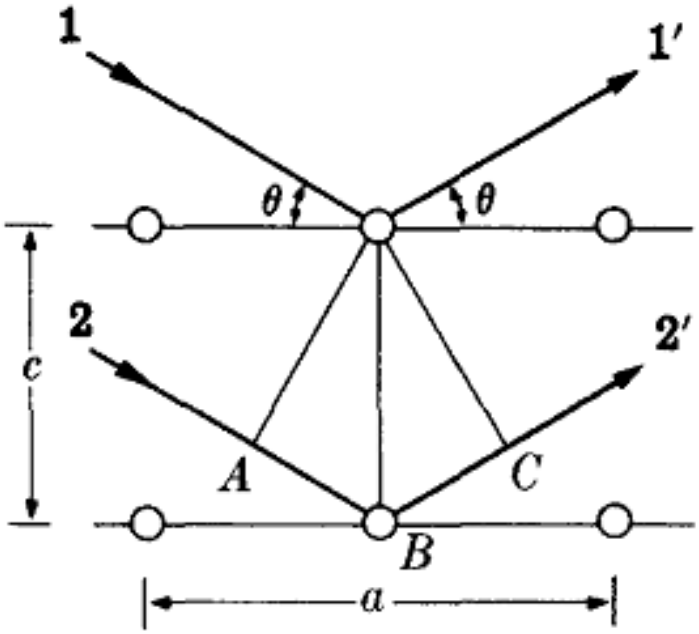




Intensidade do feixe difratado

Como os átomos “difratam” a radiação X

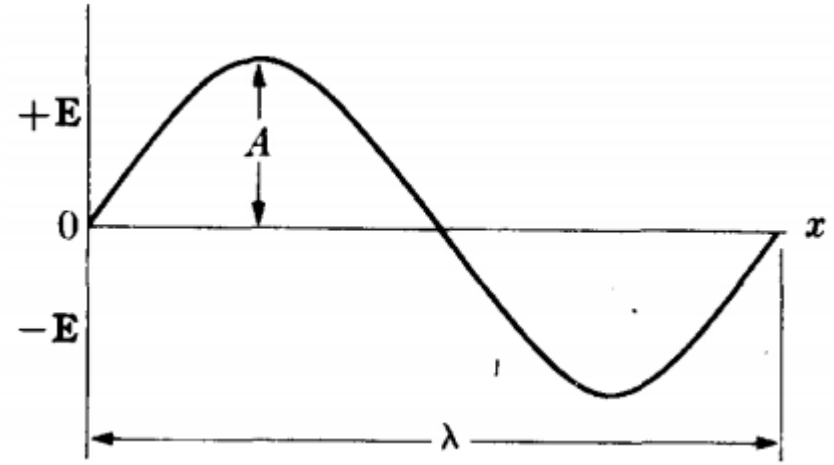
- Anteriormente foi dito que os átomos atuam como fonte de espalhamento dos elétrons;
- Mas isso não é bem verdade.



Intensidade do feixe difratado

Como os átomos “difratam” a radiação X

- Nós vimos anteriormente que o raios X é uma onda eletromagnética;
- Possui um campo elétrico que varia senoidalmente com o tempo;
- Como um campo elétrico exerce uma força em um elétron;
- Assim, o campo elétrico da onda de raios X fará com que o elétron oscile ao redor de uma posição;
- A aceleração e desaceleração do elétron emite uma onda eletromagnética.



Tubo de raios X por filamento

- Já vimos um fenômeno semelhante no tubo de raios X;
- Quando o elétron é desacelerado no alvo de metal, é neste instante que a radiação de raios X é gerada, sendo emitida para todas as direções;

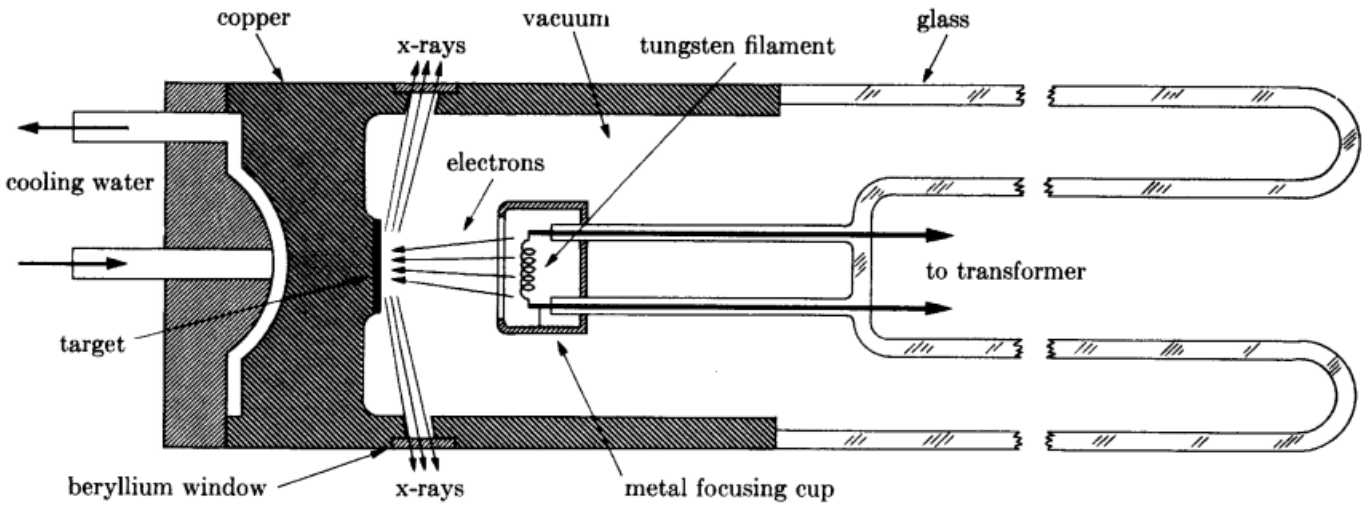
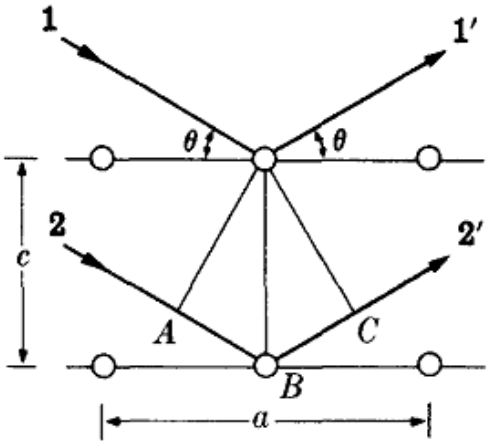


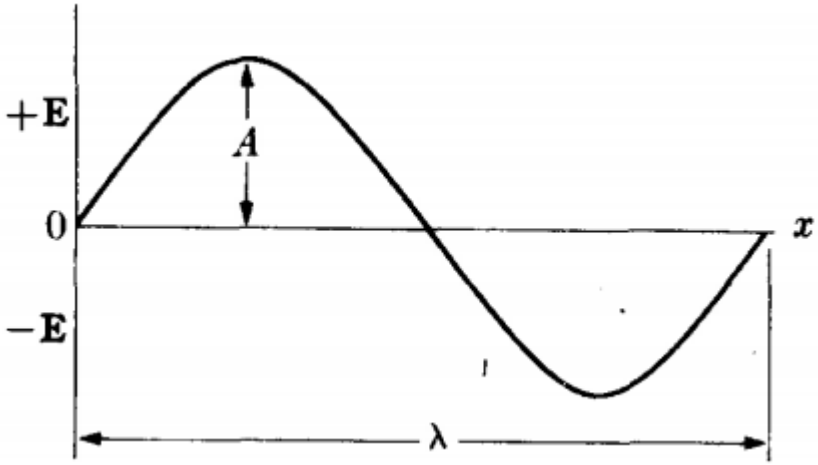
Fig. 1–15 Cross section of sealed-off filament x-ray tube (schematic).

Intensidade do feixe difratado

Como os átomos “difratam” a radiação X

- A aceleração e desaceleração do elétron emite uma onda eletromagnética;
- Esse feixe espalhado possui o mesmo comprimento de onda e frequência do raio incidente;
- Embora esses raios sejam espalhados em todas as direções pelo elétron;
- Entretanto, a intensidade do feixe difratado depende do ângulo de espalhamento.





Intensidade do feixe difratado

Como os átomos “difratam” a radiação X

- Quando o raio X encontra um átomo;
- Cada elétron deste átomo irá espalhar coerentemente a radiação;
- E o núcleo, também atuará como uma fonte de espalhamento do raios X;
- Entretanto, o núcleo tem uma massa muito grande e acaba não oscilando com o campo elétrico da radiação X;
- Surge então uma questão importante;
- Será então a onda espalhada por um átomo a somatória dos espalhamentos de todos os elétrons?
- Um átomo com número atômico “Z” irá espalhar a radiação com uma intensidade “Z” vezes maior a radiação espalhada por um único elétron.

Intensidade do feixe difratado

Como os átomos “difratam” a radiação X

- A resposta depende do ângulo de incidência;
- Se o ângulo de incidência for θ = 0˚;
- As ondas espalhadas por todos os elétrons estarão em fase;
- E a amplitude de todos os raios irão ser somadas.

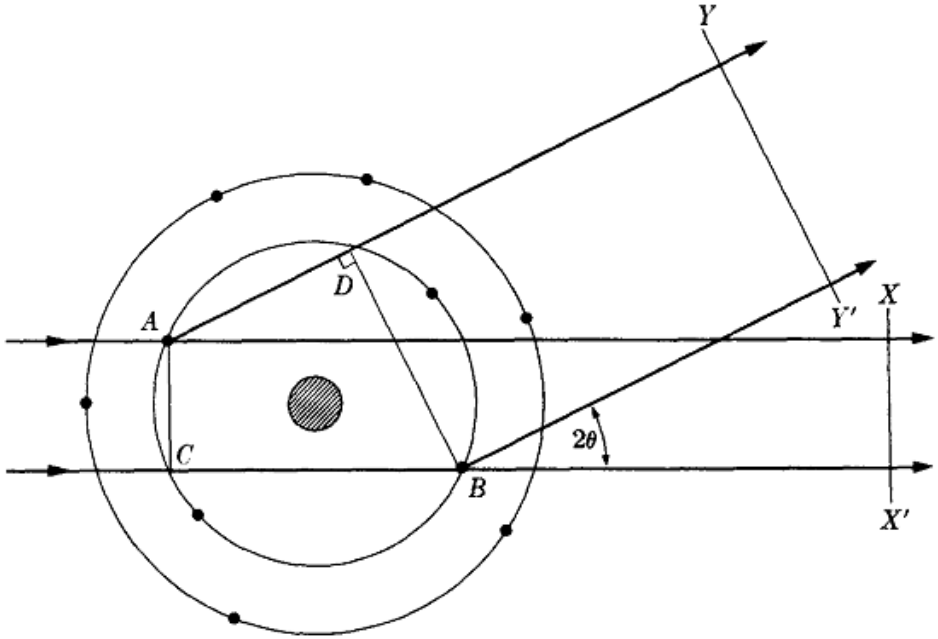


Fig. 4–5 X-ray scattering by an atom.

Intensidade do feixe difratado

Como os átomos “difratam” a radiação X

- Essa afirmação não é verdadeira quando o espalhamento ocorre para outras direções;
- Como os elétrons estão posicionados em diferentes posições do espaço;
- Dessa forma, irão introduzir uma diferença de fase entre as ondas difratadas por cada elétron.

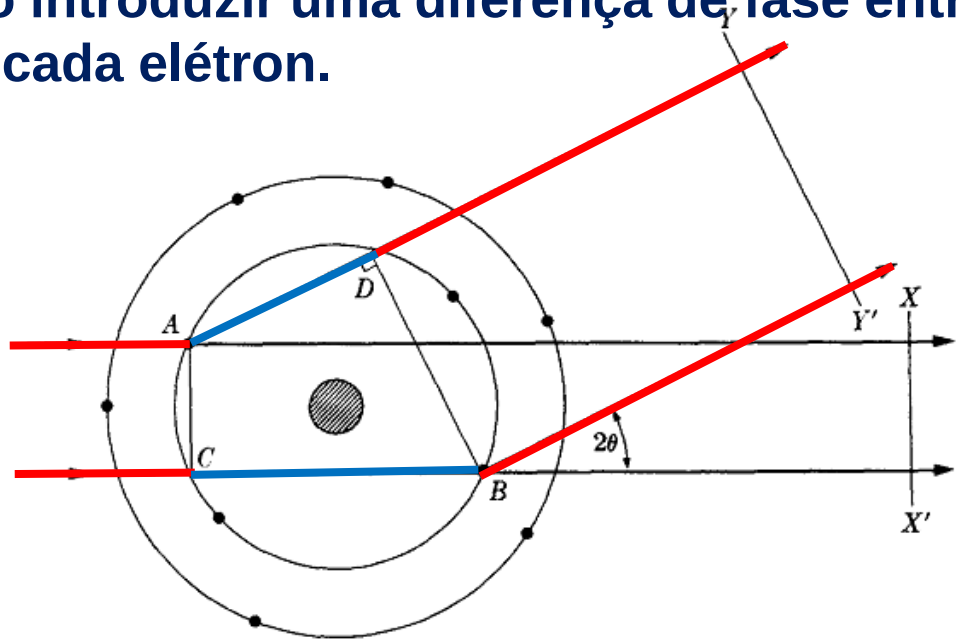


Fig. 4–5 X-ray scattering by an atom.

Fator de espalhamento atômico

- É uma medida que descreve a eficiência de um espalhamento em uma determinada direção;

$$f = \frac{\text{amplitude of the wave scattered by an atom}}{\text{amplitude of the wave scattered by one electron}}$$

- Na direção "x", é possível afirmar que "f = Z";
- Caso o valor de θ aumente;
- Os raios difratados estarão cada vez mais fora de fase;
- "f" começa a diminuir.

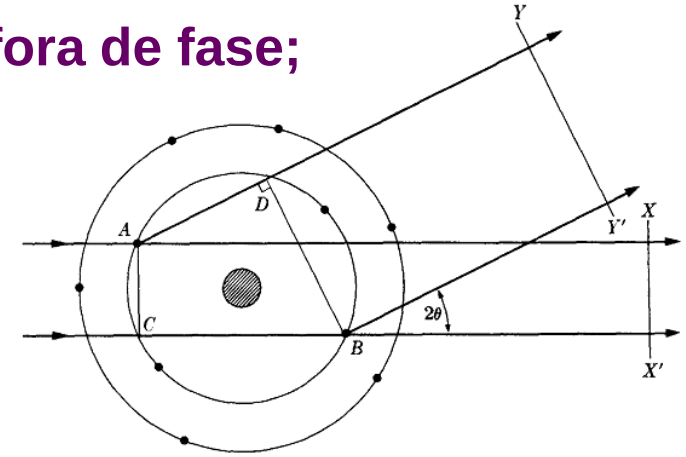
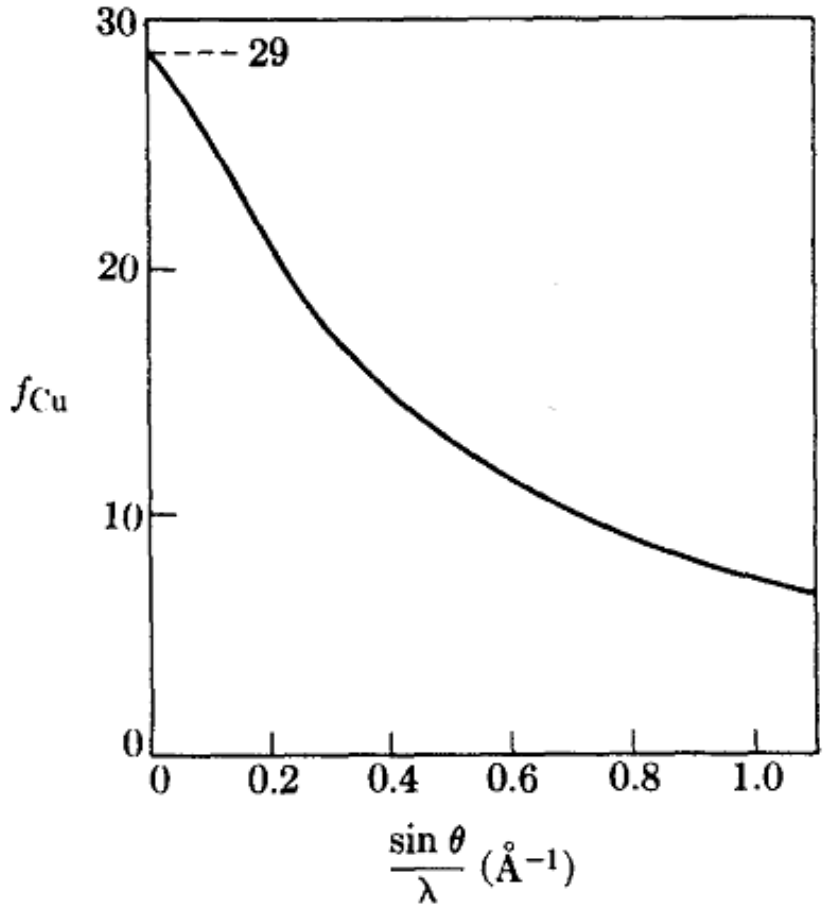


Fig. 4-5 X-ray scattering by an atom.

Fator de espalhamento atômico



$$f = \frac{\text{amplitude of the wave scattered by an atom}}{\text{amplitude of the wave scattered by one electron}}$$

Fig. 4-6 The atomic scattering factor of copper.

Fator de espalhamento atômico

- Como os átomos estão organizados no espaço de forma periódica;
- Ou seja, faz parte de uma rede;
- Um outro fenômeno ocorre;
- A radiação espalhada de forma coerente de todos os átomos;
- Se reforçam em determinadas direções;
- Gerando o fenômeno de difração.

Fator de estrutura

- Qual é o efeito do espalhamento das ondas de cada átomo na célula unitária;
- Este efeito é chamado de “fator de estrutura”;
- Ele descreve como o arranjo dos átomos (que é dado pelas coordenadas *uvw*);
- Afetam o espalhamento do feixe.

Fator de estrutura

- É designada pela letra “F”;
- Pode ser calculada com base na soma do espalhamento feito por cada átomo na célula unitária;
- O valor absoluto de |F| corresponde a amplitude da onda resultante espalhada em relação a onda espalhada por um único elétron;
- A intensidade do raio difratado por todos os átomos em uma célula unitária é proporcional a $|F|^2$.

$$F_{hkl} = \sum_{1}^{N} f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}$$

$$|F| = \frac{\text{amplitude of the wave scattered by all the atoms of a unit cell}}{\text{amplitude of the wave scattered by one electron}}$$

Algumas relações importantes

$$F_{hkl} = \sum_{1}^{N} f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}$$

$$a)\ e^{n\pi i} = (-1)^n$$

$$b)\ e^{n\pi i} = e^{-n\pi i}$$

$$c)\ e^{\pi i} = e^{3\pi i} = e^{5\pi i} = -1$$

$$d)\ e^{2\pi i} = e^{4\pi i} = e^{6\pi i} = +1$$

Calculo do fator de estrutura

- Exemplo para a estrutura: cúbico simples;
- Possui um único átomo posicionado na coordenada (0, 0, 0);

$$F_{hkl} = \sum_{1}^{N} f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i(h0_1 + k0_1 + l0_1)}$$

$$F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i(0)} = f_1 e^0 = f_1 \qquad {F_{hkl}}^2 = {f_1}^2$$

- Isso significa que independente do h, k, l, todos os planos terão a mesma intensidade.

Intensidade do feixe difratado

Calculo do fator de estrutura

$$F_{hkl} = \sum_{1}^{N} f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}$$

- Exemplo para a estrutura: cúbica de base centrada;
- Possui dois átomos: (0, 0, 0) e (½, ½, 0);

$$F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i(h0_1 + k0_1 + l0_1)} + f_2 e^{2\pi i(h0{,}5_2 + k0{,}5_2 + l0_2)}$$

$$F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i(0)} + f_2 e^{2\pi i(h0{,}5_2 + k0{,}5_2)}$$

$$F_{hkl} = f_1 (1 + e^{\pi i(h+k)})$$

- Se h e k forem sempre pares ou ímpares (*unmixed*):

$$e^{\pi i(h+k)} = e^{\pi i(1+1)} = e^{\pi i(2)} = 1$$

$$e^{\pi i(h+k)} = e^{\pi i(2+2)} = e^{\pi i(4)} = 1$$

- Logo,

$$F_{hkl=unmixed} = f(1+1) = 2f \qquad (F_{hkl})^2 = 4f^4$$

Intensidade do feixe difratado

Calculo do fator de estrutura

$$F_{hkl} = \sum_{1}^{N} f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}$$

- Exemplo para a estrutura: cúbica de base centrada;
- Possui dois átomos: (0, 0, 0) e (½, ½, 0);

$$F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i(h0_1 + k0_1 + l0_1)} + f_2 e^{2\pi i(h0{,}5_2 + k0{,}5_2 + l0_2)}$$

$$F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i(0)} + f_2 e^{2\pi i(h0{,}5_2 + k0{,}5_2)}$$

$$F_{hkl} = f_1 (1 + e^{\pi i(h+k)})$$

- Se h e k forem misturados entre pares e ímpares (*mixed*):

$$e^{\pi i(h+k)} = e^{\pi i(2+1)} = e^{\pi i(3)} = -1$$

- Logo,

$$F_{hkl=mixed} = f(1-1) = 2f.0 \qquad (F_{hkl=mixed})^2 = 0$$

Intensidade do feixe difratado

Calculo do fator de estrutura

$$F_{hkl} = \sum_{1}^{N} f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}$$

- Exemplo para a estrutura: cúbica de corpo centrado;
- Possui dois átomos: (0, 0, 0) e (½, ½, ½);

$$F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i(h0_1 + k0_1 + l0_1)} + f_2 e^{2\pi i(h0,5_2 + k0,5_2 + l0,5_2)}$$

$$F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i(0)} + f_2 e^{2\pi i(h0,5_2 + k0,5_2 k + 0,5_2)}$$

$$F_{hkl} = f(1 + e^{\pi i(h+k+l)})$$

- Se a soma de h + k + l = número par:

$$e^{\pi i(h+k+l)} = e^{\pi i(2+2+2)} = e^{\pi i(6)} = +1$$

- Logo,

$$F_{hkl\,(par)} = f(1+1) = 2f \qquad (F_{hkl})^2 = 4f^4$$

Intensidade do feixe difratado

Calculo do fator de estrutura

$$F_{hkl} = \sum_{1}^{N} f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}$$

- Exemplo para a estrutura: cúbica de corpo centrado;
- Possui dois átomos: (0, 0, 0) e (½, ½, ½);

$$F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i(h0_1 + k0_1 + l0_1)} + f_2 e^{2\pi i(h0,5_2 + k0,5_2 + l0,5_2)}$$

$$F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i(0)} + f_2 e^{2\pi i(h0,5_2 + k0,5_2 k + 0,5_2)}$$

$$F_{hkl} = f(1 + e^{\pi i(h+k+l)})$$

- Se a soma de h + k + l = número ímpar:

$$e^{\pi i(h+k+l)} = e^{\pi i(1+1+1)} = e^{\pi i(3)} = -1$$

- Logo,

$$F_{hkl(ímpar)} = f(1-1) = 2f.0 \qquad (F_{hkl})^2 = 0$$

Intensidade do feixe difratado

Calculo do fator de estrutura

$$F_{hkl} = \sum_{1}^{N} f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}$$

- Exemplo para a estrutura: cúbica de face centrada;

- Possui dois átomos: (0, 0, 0), (½, ½, 0), (½, 0, ½) e (0, ½, ½);

$$F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i(h0_1 + k0_1 + l0_1)} + f_2 e^{2\pi i(h0{,}5_2 + k0{,}5_2 + l0_2)} + f_3 e^{2\pi i(h0{,}5_3 + k0_3 + l0{,}5_3)} + f_4 e^{2\pi i(h0_4 + k0{,}5_4 + l0{,}5_4)}$$

$$F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i(0)} + f_2 e^{\pi i(h+k)} + f_3 e^{\pi i(h+l)} + f_4 e^{\pi i(k+l)}$$

$$F_{hkl} = f(1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+k)})$$

- Se h, k, l forem sempre pares ou ímpares (*unmixed*):

$$F_{hkl\,(unmixed)} = f(1 + 1 + 1 + 1) = 4f$$

- Logo,

$$(F_{hkl})^2 = 16f^4$$

Intensidade do feixe difratado

Calculo do fator de estrutura

$$F_{hkl} = \sum_{1}^{N} f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}$$

- Exemplo para a estrutura: cúbica de face centrada;
- Possui dois átomos: (0, 0, 0), (½, ½, 0), (½, 0, ½) e (0, ½, ½);

$$F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i(h0_1 + k0_1 + l0_1)} + f_2 e^{2\pi i(h0{,}5_2 + k0{,}5_2 + l0_2)} + f_3 e^{2\pi i(h0{,}5_3 + k0_3 + l0{,}5_3)} + f_4 e^{2\pi i(h0_4 + k0{,}5_4 + l0{,}5_4)}$$

$$F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i(0)} + f_2 e^{\pi i(h+k)} + f_3 e^{\pi i(h+l)} + f_4 e^{\pi i(k+l)}$$

$$F_{hkl} = f(1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+k)})$$

- Se h, k, l foram misturados (*mixed*):

$$F_{hkl\,(mixed)} = f(0) = 0$$

- Logo,

$$(F_{hkl})^2 = 0$$

A influência do sistema cristalino no fator de estrutura

- O fator de estrutura depende da posição dos átomos da estrutura cristalina;
- Mas temos estruturas cristalinas semelhantes em cada sistema cristalino;
- Por exemplo: Cúbico de corpo centrado, Tetragonal de corpo centrado e Ortorrômbico de corpo centrado;
- Ou seja, o fator de estrutura é independente do formato e tamanho da célula unitária;
- Ou seja, para qualquer estrutura de corpo centrado, não haverá o surgimento dos planos h + k+ l = ímpar.

Resumo

- Algumas regras estão resumidas abaixo;

Table 4–1

Bravais lattice	Reflections possibly present	Reflections necessarily absent
Simple	all	none
Base-centered	h and k unmixed*	h and k mixed*
Body-centered	$(h + k + l)$ even	$(h + k + l)$ odd
Face-centered	h, k, and l unmixed	h, k, and l mixed

- Deve-se tomar um cuidado, pois cada estrutura pode ter mais átomos dentro da estrutura;
- O diamante é cúbico de face centrada e possui 8 átomos dentro de cada célula e um novo calculo deverá ser feito;

Cálculo da intensidade relativa dos picos

- Para calcular a intensidade dos raios difratados é necessário levar em consideração 6 aspectos;

1) Fator de estrutura;
2) Fator de estrutura;
3) Fator de multiplicação;
4) Fator de Lorentz;
5) Fator de absorção;
6) Fator de temperatura.

Fator de multiplicação

- Vamos considerar a reflexão do plano (100) para uma rede cúbica;
- Qual a diferenças entre os plano da família <100>;
- Algumas das partículas pode estar orientada em qualquer um dos planos da família <100>;
- Quanto maior a quantidade de planos dentro de uma família, maior a probabilidade deste plano sofrer a difração ;
- Por exemplo: Existem 6 e 8 planos nas famílias (100) e (111);
- Logo, existirá muitas mais partículas orientadas em algum plano da família (111) do que da família (100);
- O fator de multiplicação será igual ao número de planos dentro de uma família de planos;
- O fator de multiplicação dos planos (100) e (111) é 6 e 8 respectivamente.

Fator de Lorentz (fator de polarização)

- Esta associada com fatores trigonométricos;
- O mesmo pode ser descrito como:

$$\text{Lorentz factor} = \frac{1}{4 \sin^2 \theta \cos \theta}$$

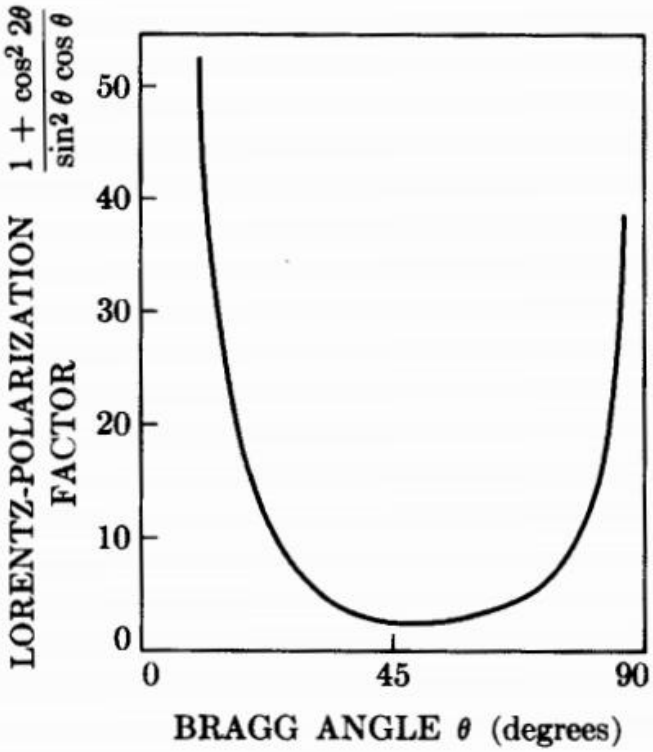


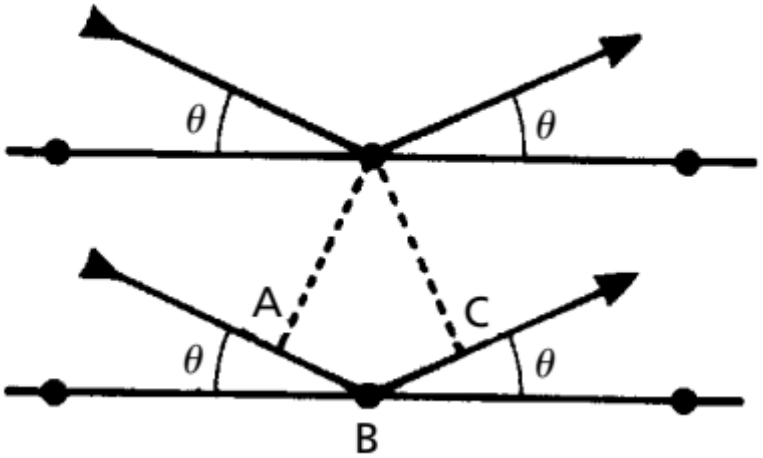
Fig. 4–17 Lorentz-polarization factor.

Fator da absorção (“A”)

- Está relacionado com a absorção do material em si;
- Quanto maior o coeficiente de absorção, menor será a intensidade dos raios difratados;
- Este fator é independente de θ e corresponde a ½ μ;
- Quando θ é baixo, a área irradiada é grande, mas a profundidade de penetração é pequena no material;
- Quando θ é grande, a área irradiada é pequena, mas a profundidade de penetração é grande no material;
- Como o fator de absorção é independente do ângulo, a sua influência será igual para todos os ângulos e por essa razão não é levado em consideração no calculo da intensidade relativa.

Fator de temperatura

- Até o presente momento, colocamos os átomos em posições fixas na rede;
- Mas isso é verdade?
- Os átomos estão submetidos a vibrações térmicas;
- A amplitude dessa vibração aumenta com o aumento da temperatura;
- Por exemplo: Os átomos de alumínio em temperatura ambiente tem uma vibração média de 0,17 Å (6% do parâmetro de rede).



Principais efeitos da temperatura

- Nós não estamos interessados em avaliar o efeito do aumento da temperatura da difração de raios X;
- E sim o efeito da temperatura ao longo da intensidade dos picos ao longo de 2θ.

Principais efeitos da temperatura

- Expansão da célula unitária (alteração dos espaçamento atômico, alterando “d”);
- A intensidade das linhas de difração diminuem;
- A intensidade do ruído de fundo aumenta.

Expansão da célula unitária

- Ao aumentar a temperatura, existe uma dilatação térmica da estrutura;
- Esta dilatação altera a distância interplanar;
- Como o comprimento de onda é fixo;
- O ângulo que satisfaz a Lei de Bragg é alterado.

$$n\lambda = 2d\,\mathrm{sen}\,\theta$$

Intensidade do feixe difratado

Diminuição da intensidade dos picos

- Conforme a temperatura aumenta;
- E o fenômeno da difração corresponde a uma interferência construtiva de raios difratados;
- Logo, a alteração das posições dos átomos irá diminuir a quantidade de raios difratados;
- Reduzindo a intensidade dos picos.

Diminuição da intensidade dos picos

- A alteração da intensidade varia com a relação u/d;
- Onde “u” é a vibração térmica e “d” é o parâmetro de rede;
- Logo, como em altos ângulos o valor de “d” é menor;
- A influência da temperatura será maior.

$$n\lambda = 2d\,\mathrm{sen}\theta$$

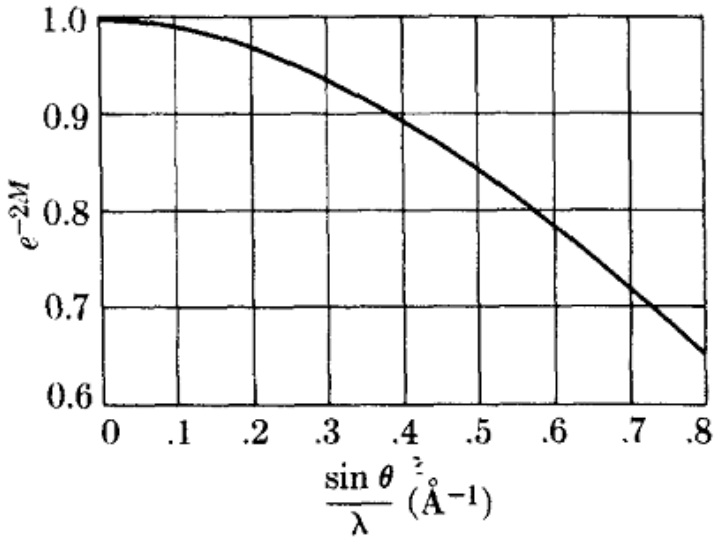


Fig. 4–20 Temperature factor e^{-2M} of iron at 20°C as a function of $(\sin\theta)/\lambda$.

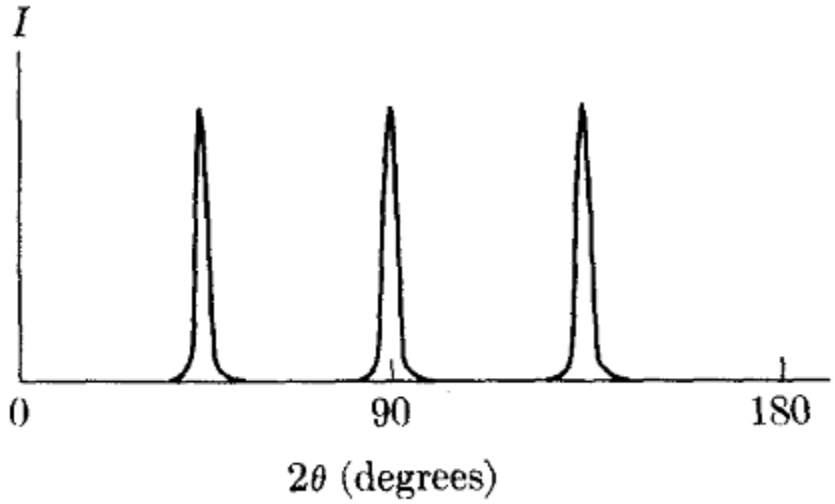
O fator de temperatura

- O fator de temperatura é definido como "e^{-2M}";
- Corresponde a um valor que deverá ser multiplicado ao valor da intensidade dos picos;
- Por exemplo: O chumbo em 20˚C sofre difração com uma radiação de CuKα em 2θ = 161˚;
- Neste caso, como o fator de temperatura é e^{-2M} = 0,18;
- O pico terá apenas 18% da sua intensidade máxima.

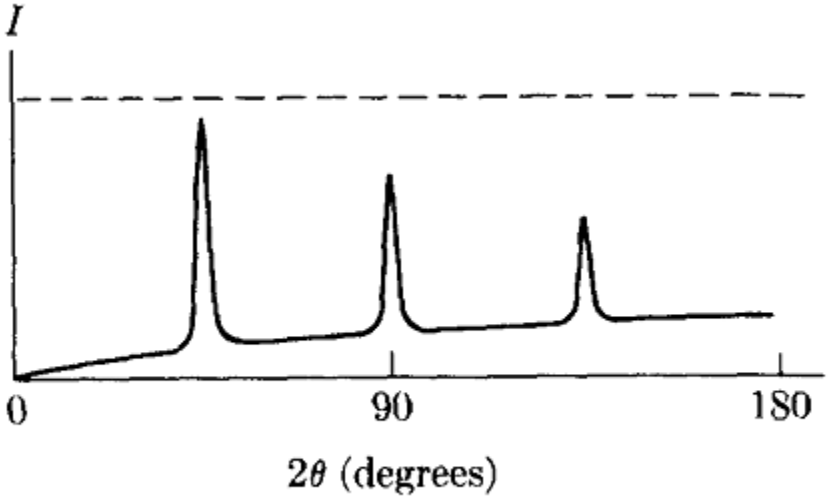
Intensidade do feixe difratado

A intensidade do ruído de fundo aumenta.

- Vibração térmica gera difrações de baixas intensidades;
- O mesmo é chamado de espalhamento difuso pela temperatura;
- O mesmo não se manifesta no formato de um pico;
- E somente aumenta o ruído de fundo, especialmente para altos ângulos;
- Podendo mascarar alguns picos para altos ângulos.



(a) No thermal vibration



(b) Thermal vibration

Intensidade das linhas de difração

- Para calcular a intensidade relativa dos picos deve-se usar:

$$I = |F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M}$$

- Identifique na equação acima cada um dos fatores que foram discutidos anteriormente.