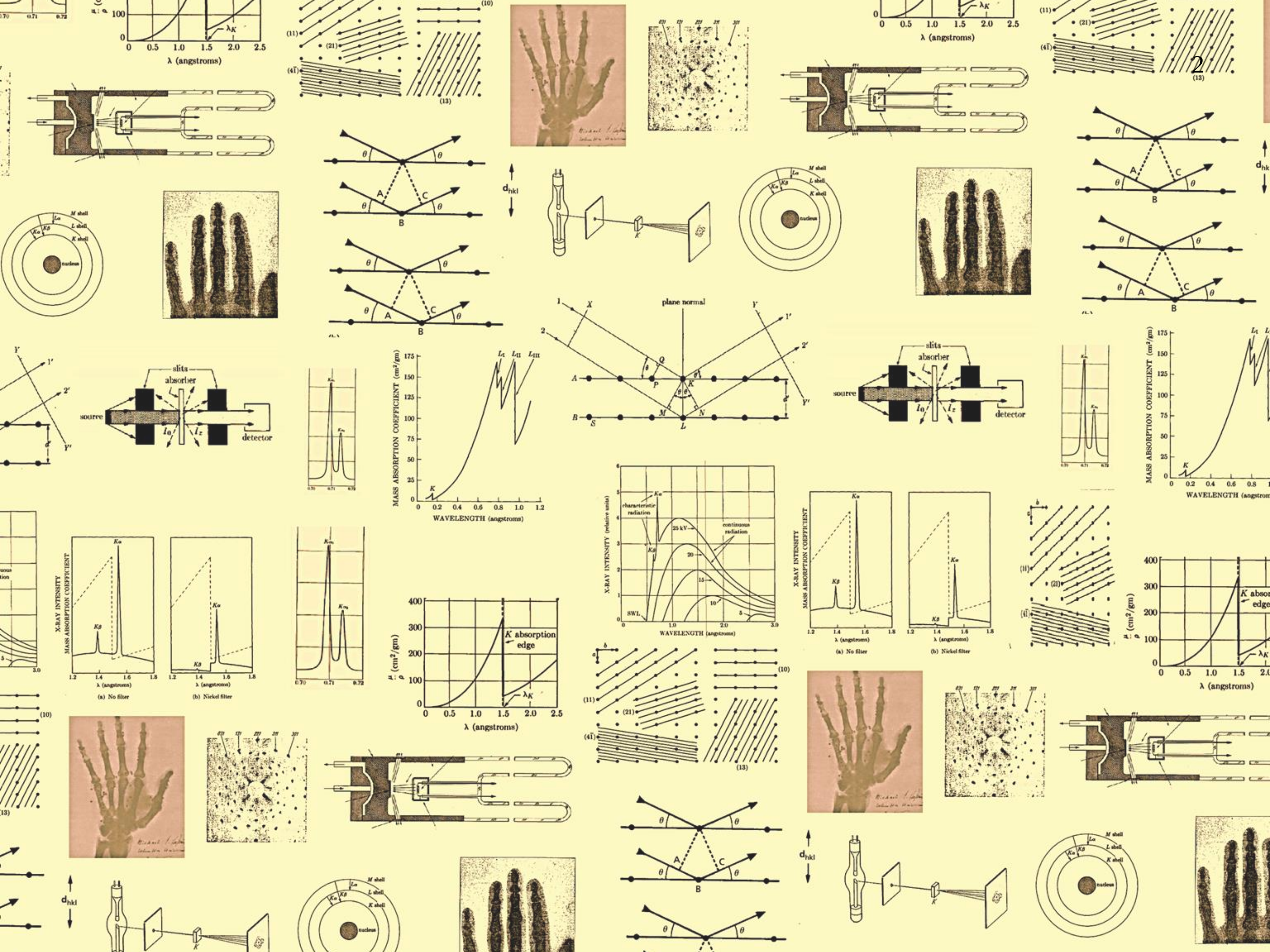

plane normal
slits
absorber
source
detector
MASS ABSORPTION COEFFICIENT (cm²/gm)
WAVELENGTH (angstroms)
λ (angstroms)
K absorption edge
X-RAY INTENSITY
MASS ABSORPTION COEFFICIENT
(a) No filter
(b) Nickel filter
X-RAY INTENSITY (relative units)
characteristic radiation
continuous radiation
SWL
M shell
L shell
K shell
nucleus

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

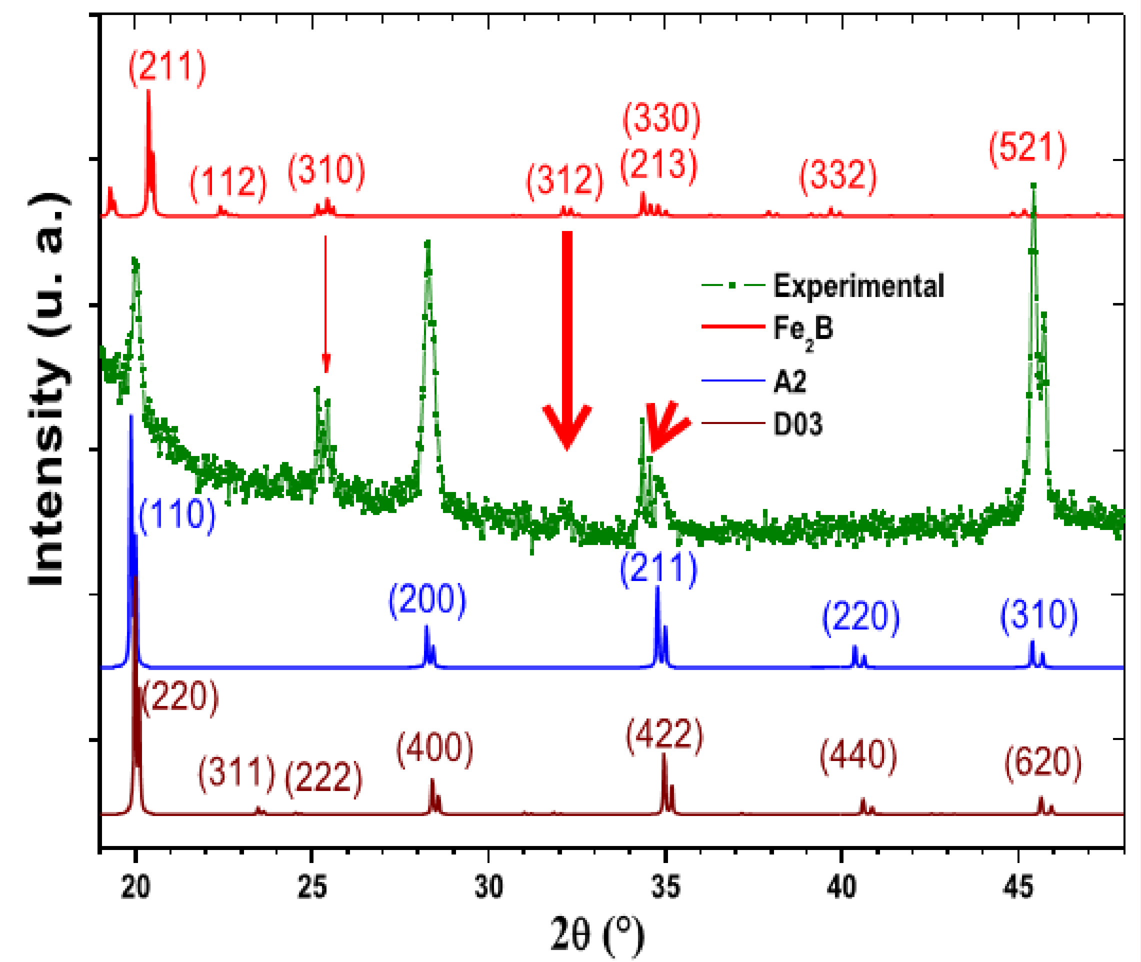
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Intensidade do feixe difratado – Pte 01

PMT 3301 – Fundamentos de Cristalografia e Difração;

Intensidade do feixe difratado

Qual a razão de nem todos os planos serem difratados?



Intensidade do feixe difratado

O que veremos nesta aula?

- 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?

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.

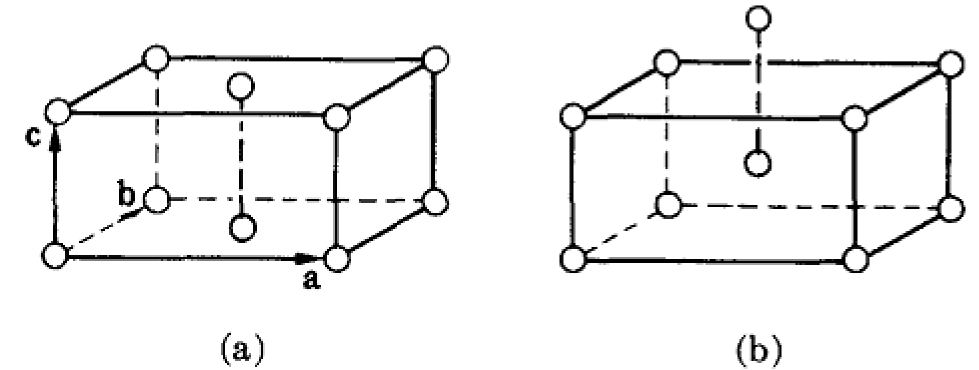
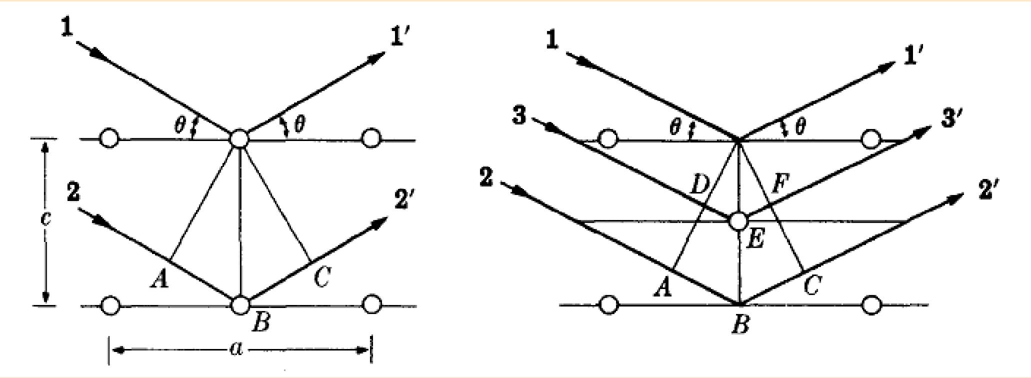
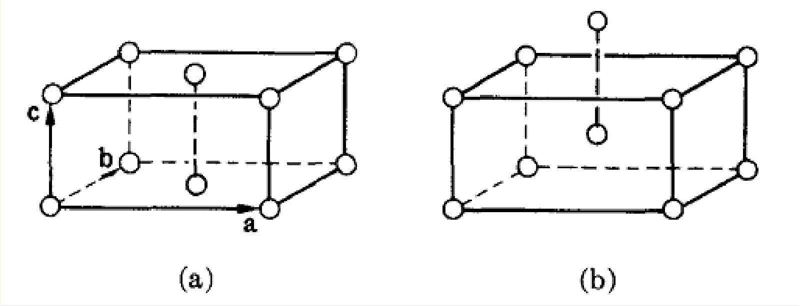


Fig. 4–1 (a) Base-centered and (b) body-centered orthorhombic unit cells.

O posicionamento dos átomos influenciam na difração?

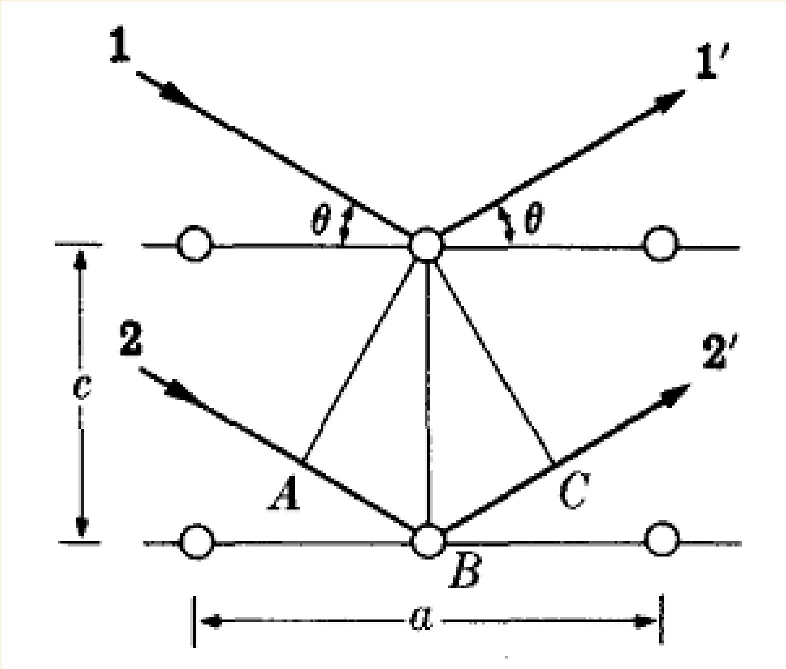
- Considere as reflexões do plano (001);
- No caso da célula unitária de base centrada;
- A Lei de Bragg será satisfeita para algum θ e λ;
- No caso da célula unitária de corpo centrada;
- Existe um plano atômico intermediário;
- No caso dos raios 1 e 2, existe uma condição para satisfazer a Lei de Bragg;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





Como os átomos "difratam" a radiação X

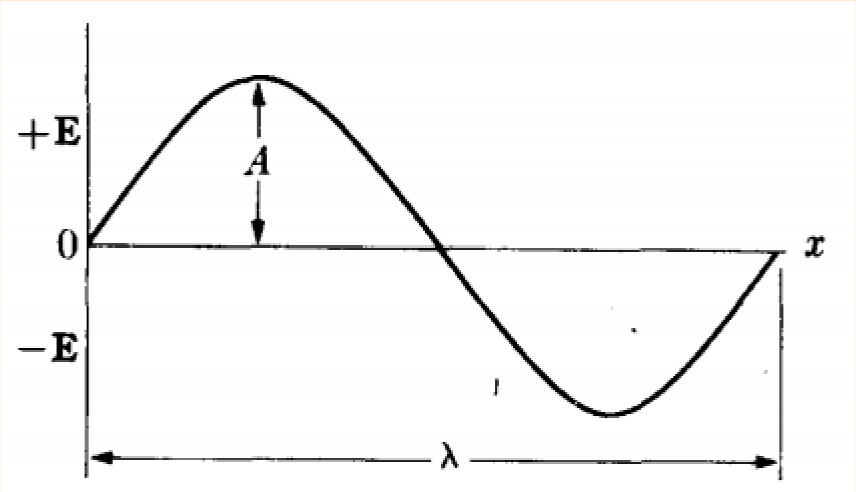
- Anteriormente foi dito que os átomos atuam como fonte de espalhamento dos elétrons;
- Mas isso não é bem verdade.



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;

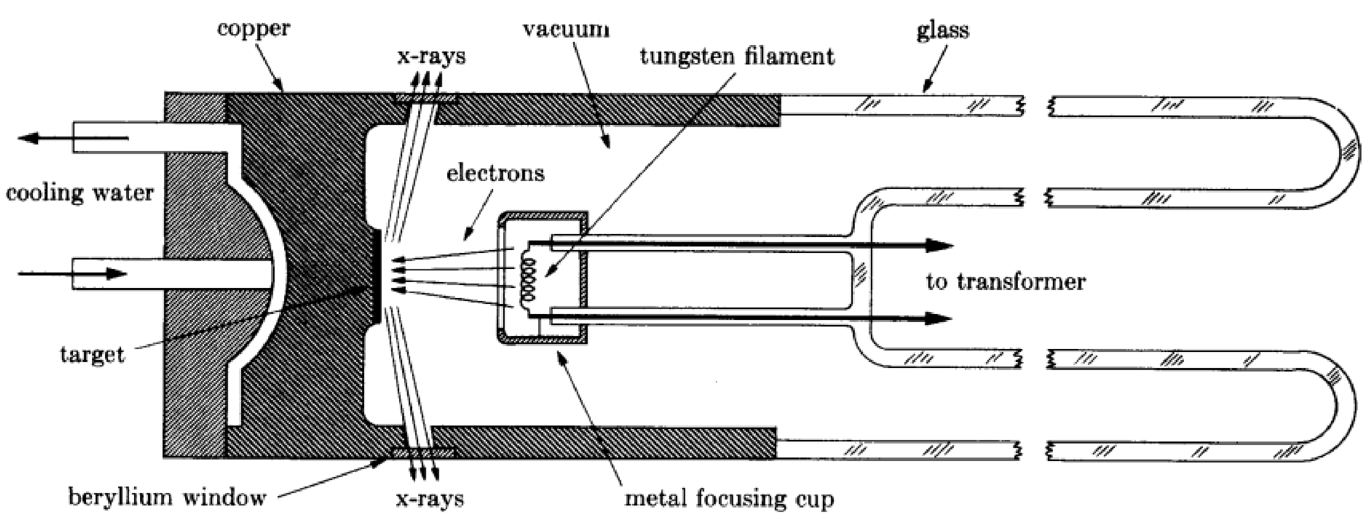
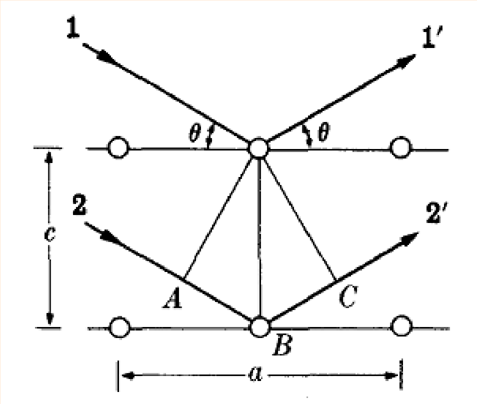


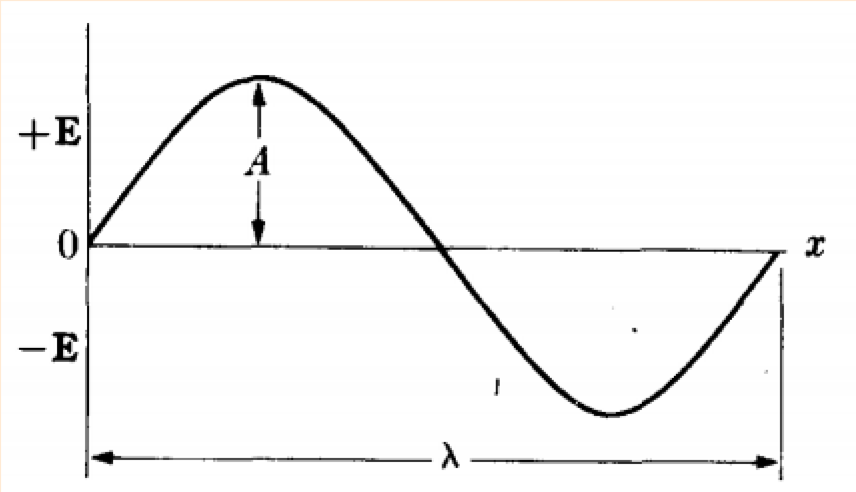
Fig. 1–15 Cross section of sealed-off filament x-ray tube (schematic).

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.

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.

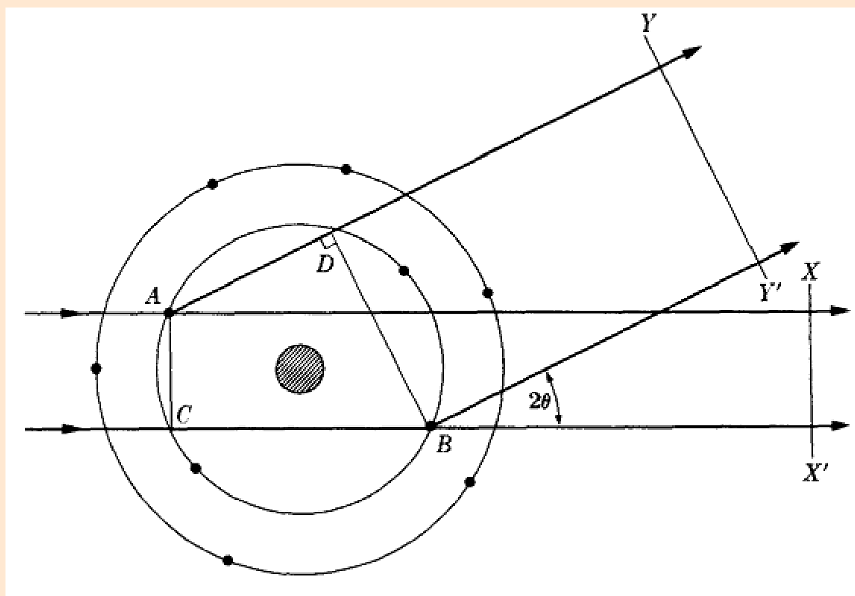


Fig. 4-5 X-ray scattering by an atom.

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.

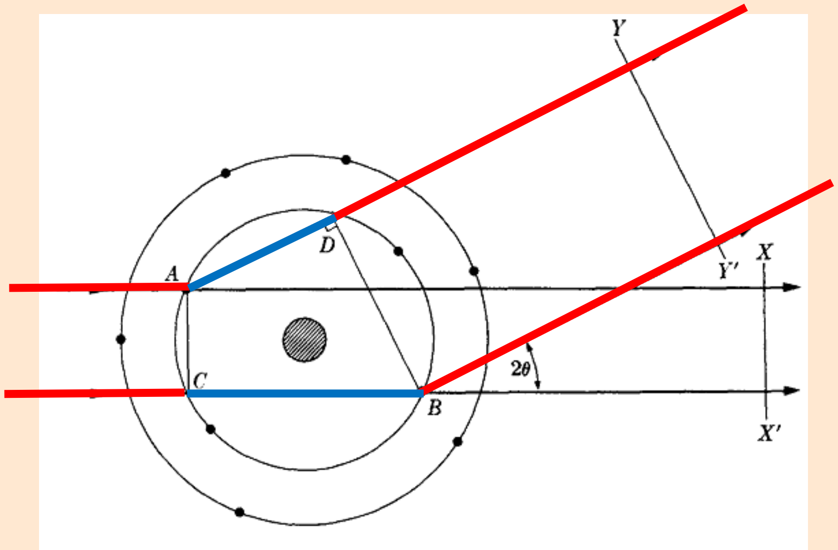


Fig. 4-5 X-ray scattering by an atom.

Intensidade do feixe difratado

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.

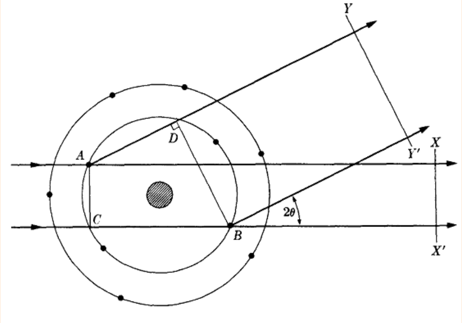


Fig. 4-5 X-ray scattering by an atom.

Intensidade do feixe difratado

Fator de espalhamento atômico

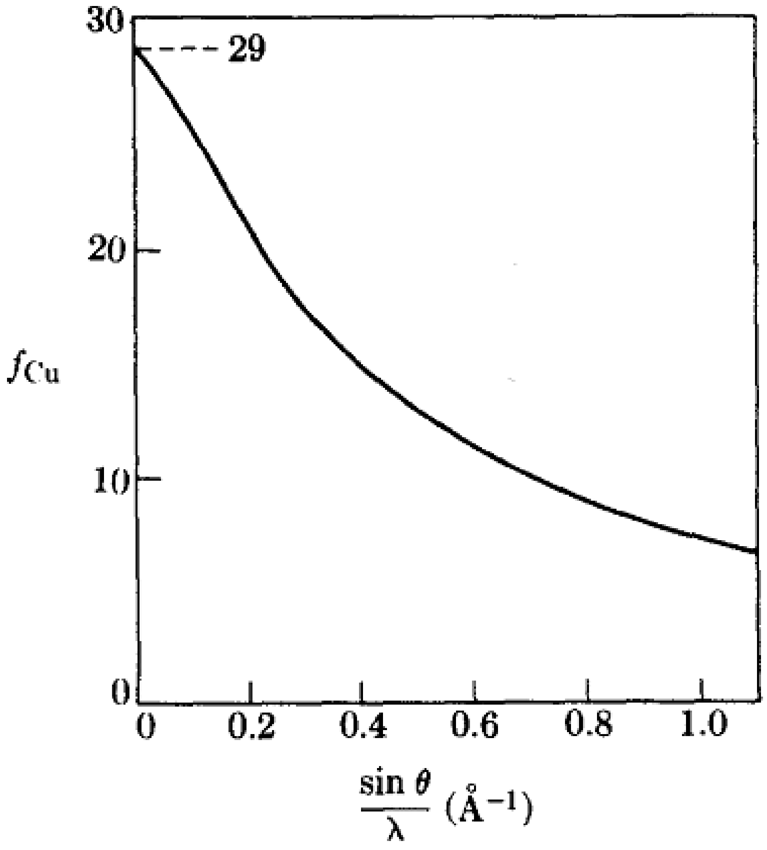


Fig. 4-6 The atomic scattering factor of copper.

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

Intensidade do feixe difratado

Fatores 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.

Intensidade do feixe difratado

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.

Intensidade do feixe difratado

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 $|F|^2$.

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

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

Intensidade do feixe difratado

Algumas relações importantes

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

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

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

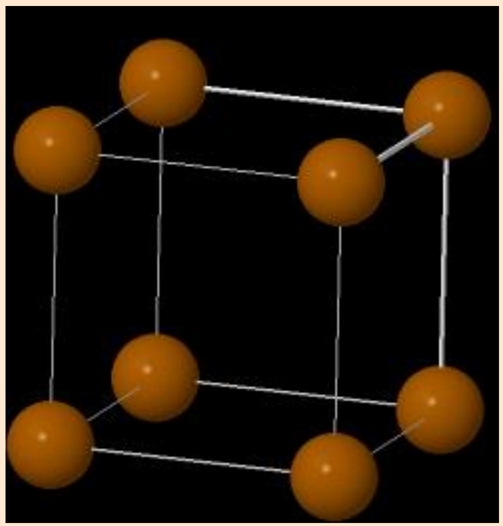
$$c)\ e^{\pi i} = e^{3\pi i} = e^{5\pi i} = -1$$

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

Intensidade do feixe difratado

Calculo do fator de estrutura

- Exemplo para a estrutura: cúbico simples;
- Polônio (Po);



HM:P m -3 m #221
a=3.359Å
b=3.359Å
c=3.359Å
α=90.000°
β=90.000°
γ=90.000°

DOI: 10.1016/0022-1902(66)80270-1

Intensidade do feixe difratado

Calculo do fator de estrutura

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

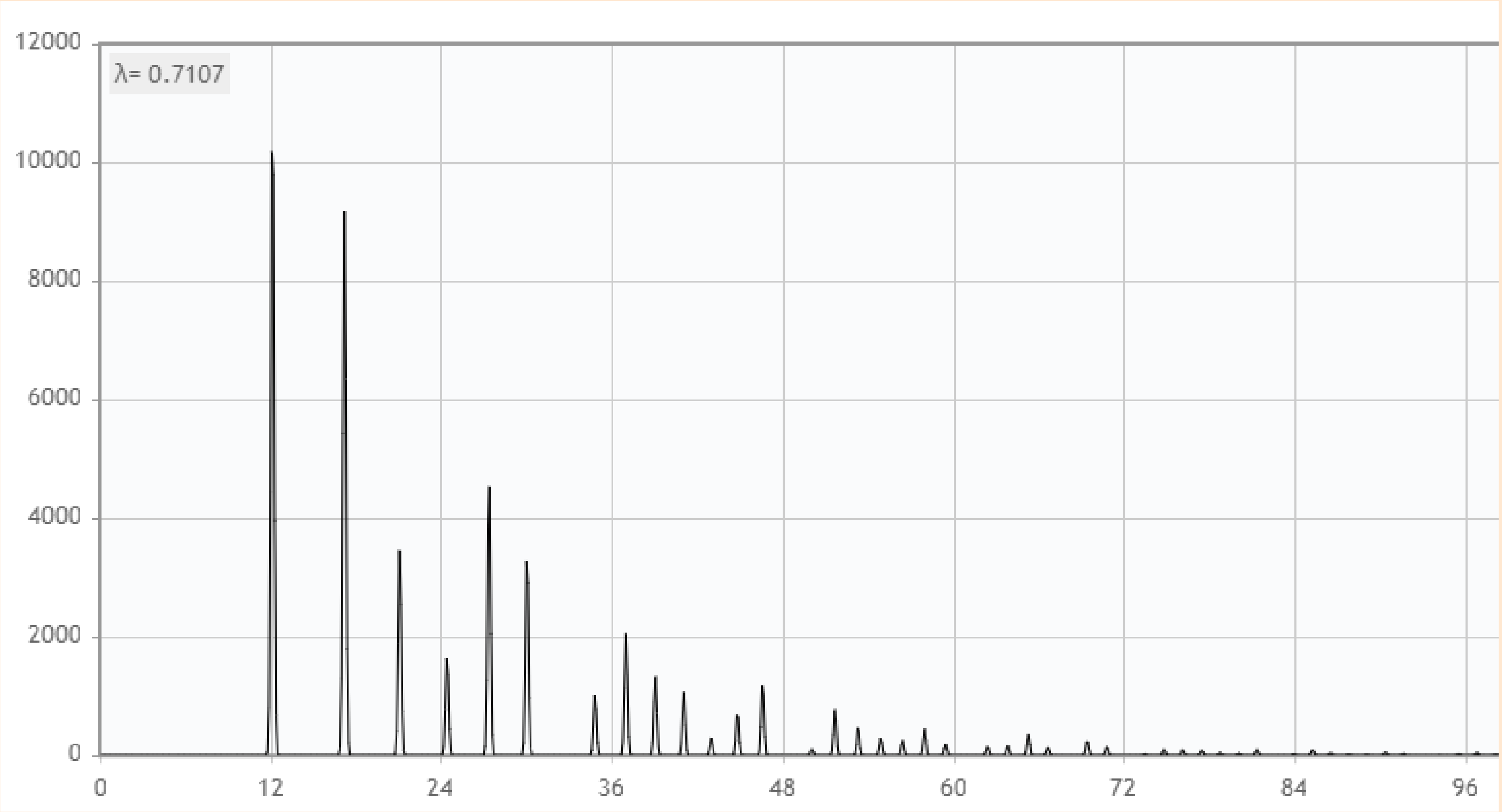
$$F_{hkl} = \sum_{1}^{N} f_n e^{2\pi i (h u_n + k v_n + l w_n)} \qquad F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i (h 0_1 + k 0_1 + l 0_1)}$$

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

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

Intensidade do feixe difratado

Calculo do fator de estrutura – Cúbico simples



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: Ortorrômbico 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*):

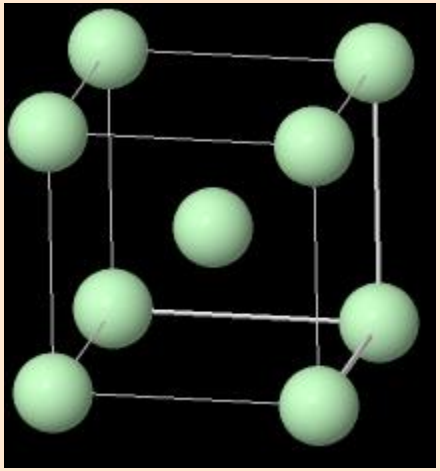
$$e^{\pi i(h+k)} = e^{\pi i(2+1)} = e^{\pi i(3)} = -1$$

- Logo,

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

Calculo do fator de estrutura

- Exemplo para a estrutura: cúbico de corpo centrado;
- Neodímio (Nd);



HM:I m -3 m #229
a=4.130Å
b=4.130Å
c=4.130Å
α=90.000°
β=90.000°
γ=90.000°

- DOI: 10.1016/0022-5088(61)90003-0

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);

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

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

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

- 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,

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

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);

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

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

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

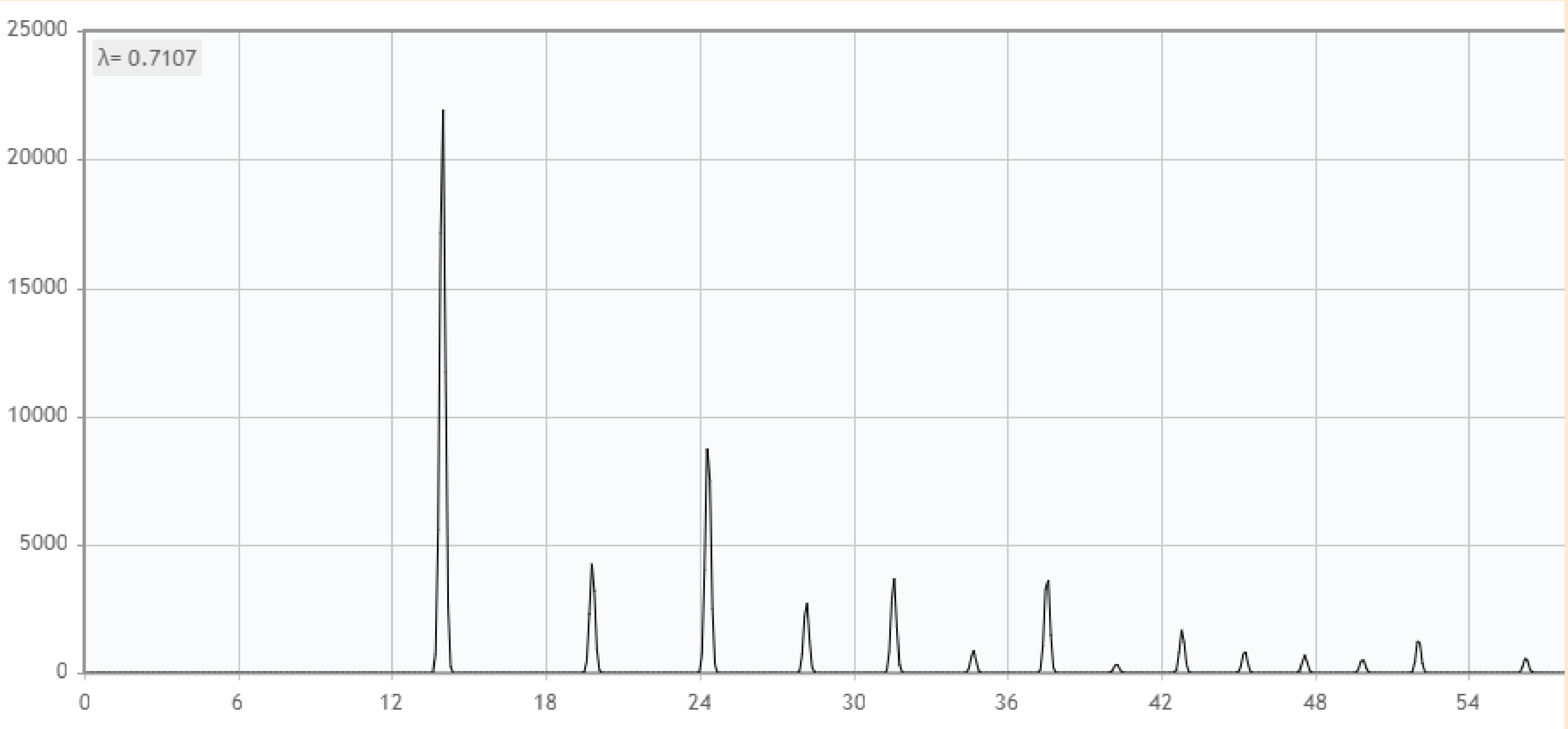
- Se a soma de h + k + l = número ímpar:

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

- Logo,

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

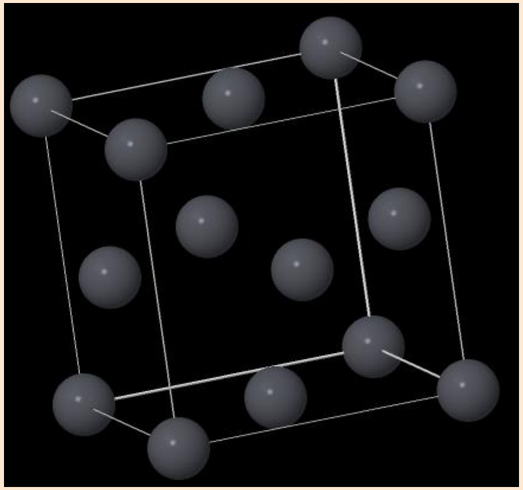
Calculo do fator de estrutura – Cúbico de corpo centrado



Intensidade do feixe difratado

Calculo do fator de estrutura

- Exemplo para a estrutura: cúbico de face centrada;
- Chumbo (Pb);



HM:F m -3 m #225
a=4.950Å
b=4.950Å
c=4.950Å
α=90.000°
β=90.000°
γ=90.000°

- DOI: 10.1016/S0022-4596(03)00017-3

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,

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

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);**

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

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

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

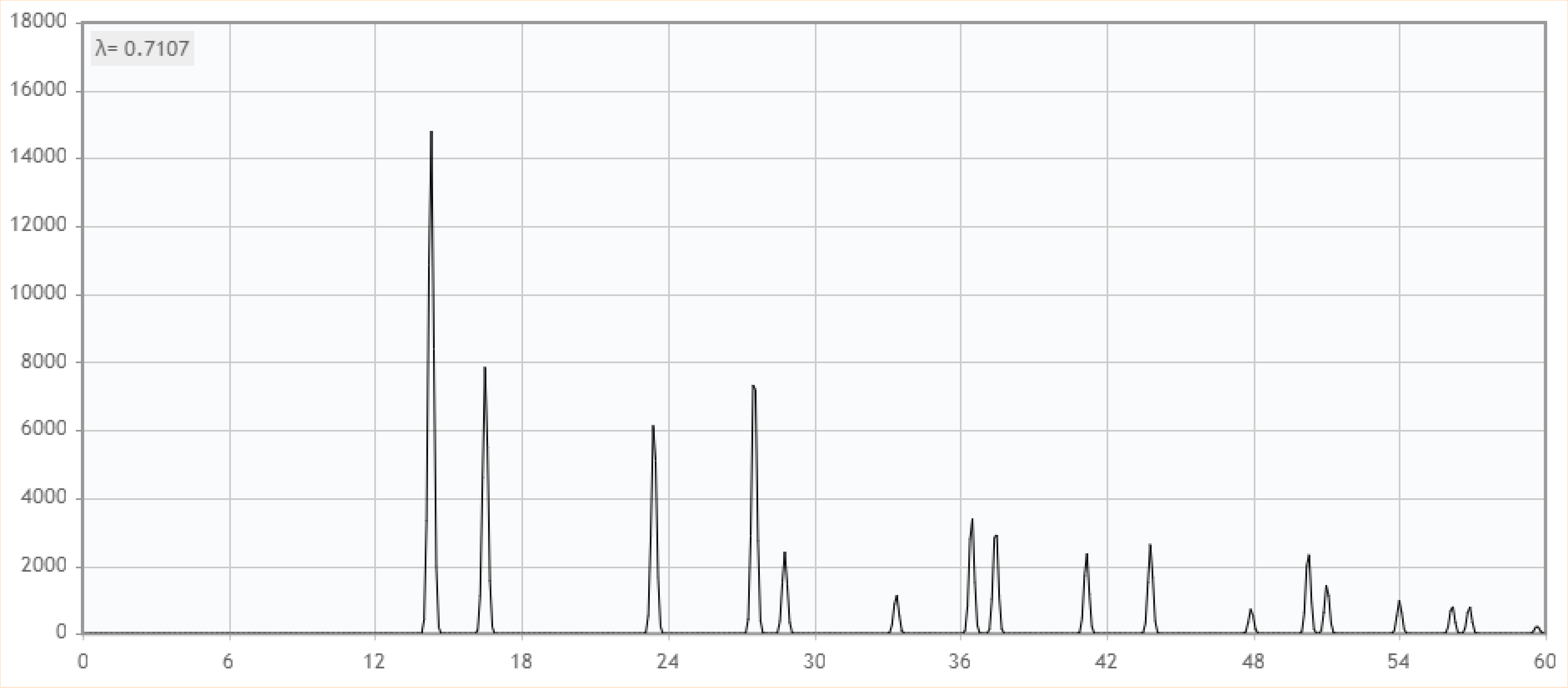
- **Se h, k, l foram misturados (*mixed*):**

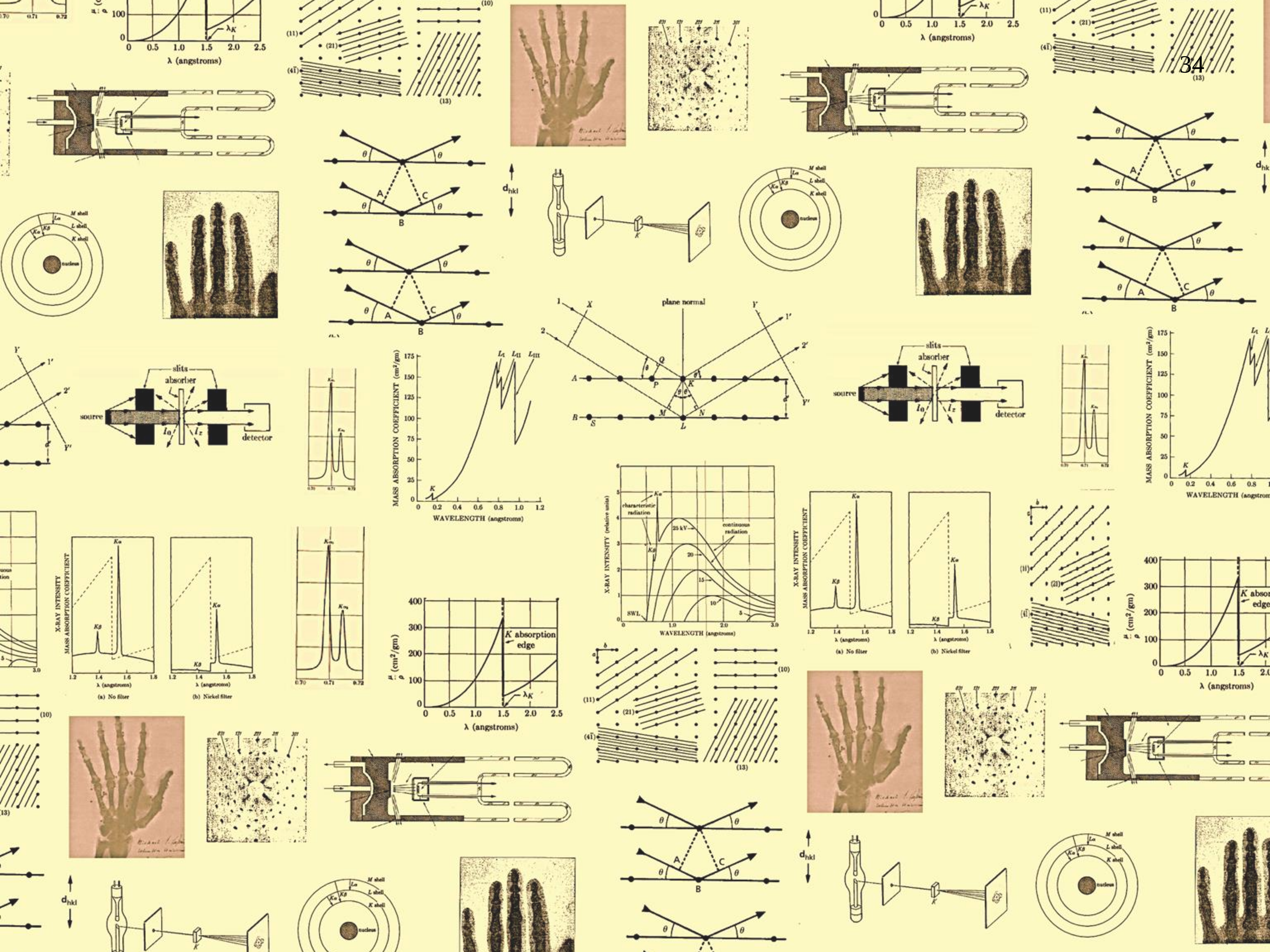
$$F_{hkl\,(mixed)} = f(0) = 0$$

- **Logo,**

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

Calculo do fator de estrutura – Cúbico de face centrada




λ (angstroms)
plane normal
slits
absorber
source
detector
MASS ABSORPTION COEFFICIENT (cm²/gm)
WAVELENGTH (angstroms)
X-RAY INTENSITY (relative units)
characteristic radiation
continuous radiation
SWL
X-RAY INTENSITY
MASS ABSORPTION COEFFICIENT
(a) No filter
(b) Nickel filter
K absorption edge
M shell
L shell
K shell
nucleus
d_hkl