

O que é a intensidade
difratada?

Como relacionar a intensidade
com a posição dos átomos no
cristal?

Raios X espalhado coerentemente por um elétron

$$I = I_o \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \sin^2 \alpha = I_o \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$$

—
↓
fator de polarização

Fórmula de Thomson

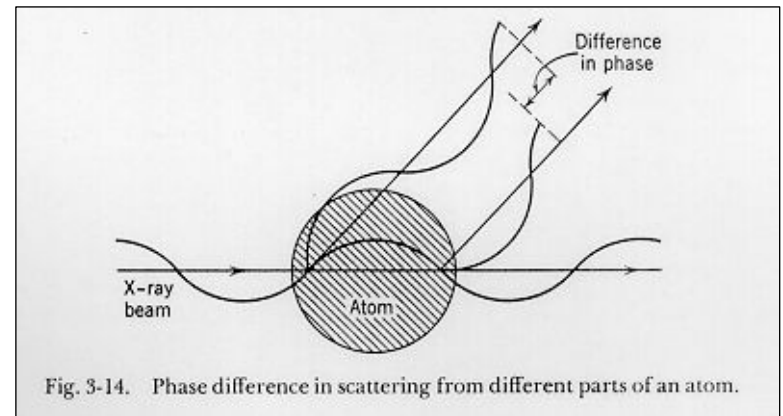
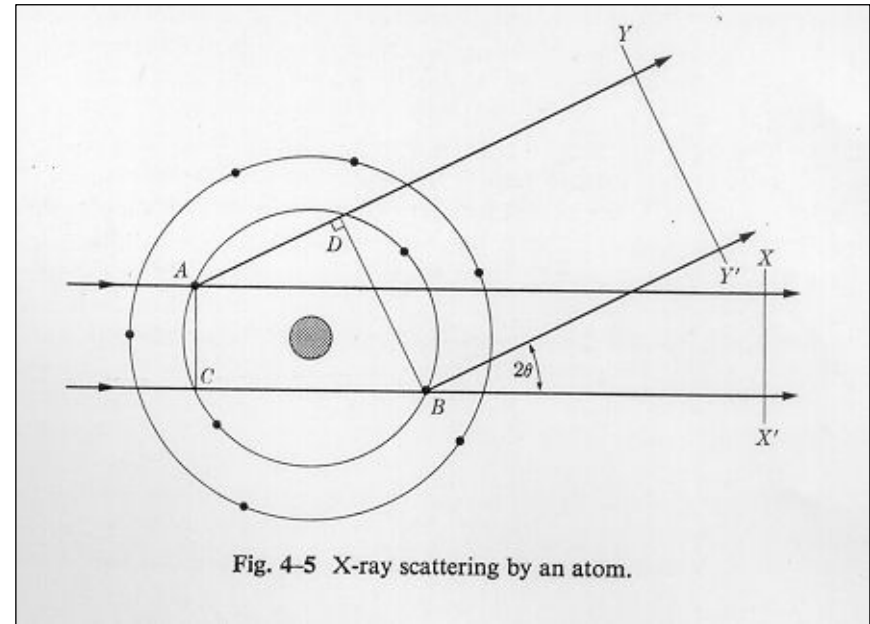
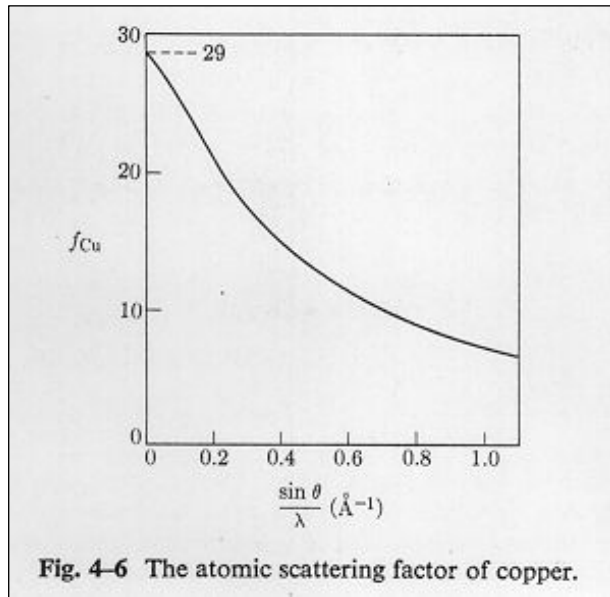
Raios X espalhado coerentemente por um átomo

f = fator de espalhamento atômico

f = amplitude da onda espalhada por um átomo
amplitude da onda espalhada por um elétron

$$f = f_0 + \Delta f' + i \Delta f''$$

dispersão anômala



B.D. Cullity, 1956 e Klug & Alexander, 1974

Fator de espalhamento atômico vs. Z

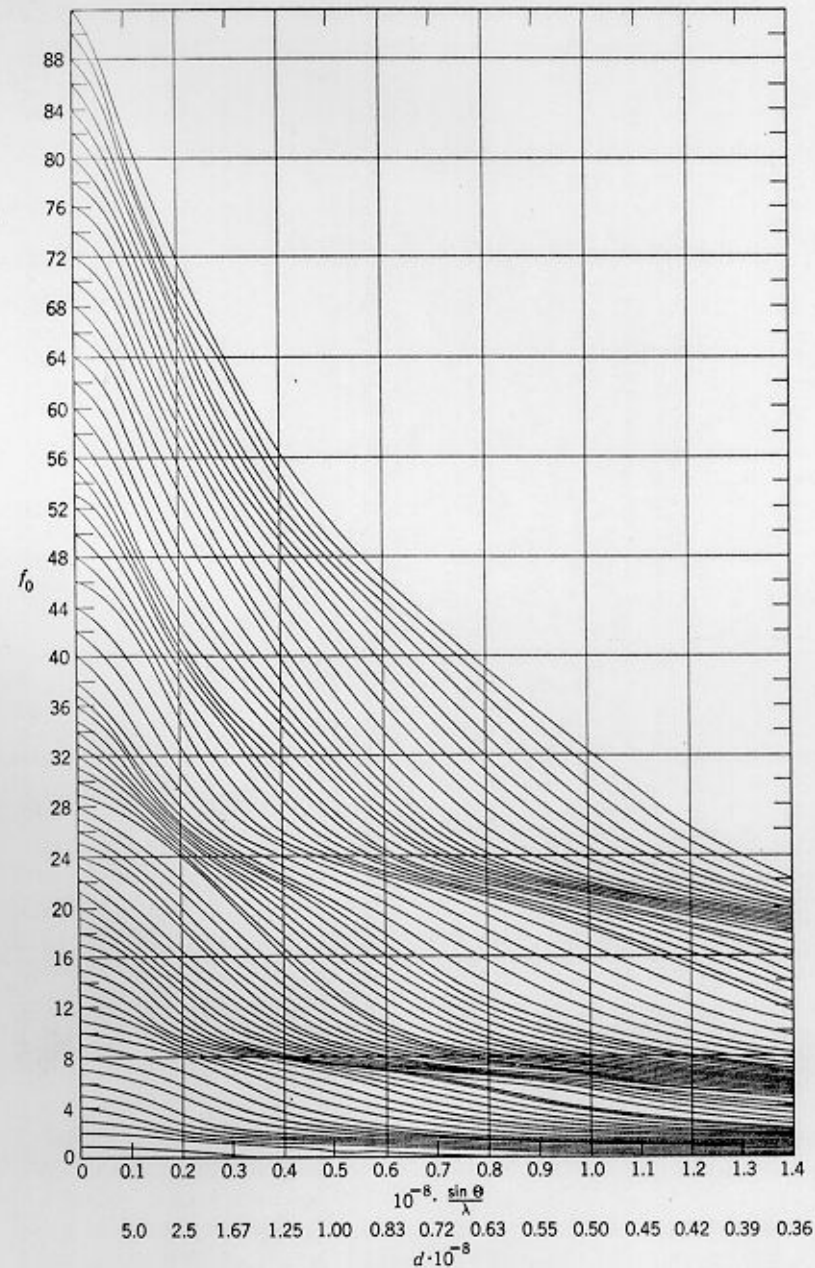


Fig. 3-15. Values of f_0 for neutral atoms. [Courtesy of L. Pauling and J. Sherman, *Z. Kristallogr.*, **81**, 1 (1932).]

Raios X espalhado coerentemente por uma cela unitária

- Fator de estrutura

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

- $|F|$ = amplitude da onda espalhada por todos os átomos da cela
amplitude da onda espalhada por um elétron

Fator de multiplicidade

$\{111\}$ quatro conjuntos de planos
(cúbico)

$\{111\}$

$\{111\bar{}\}$

$\{11\bar{1}\}$

$\{\bar{1}11\}$

$\{100\}$ três conjuntos de planos

$\{100\}$

$\{010\}$

$\{001\}$

$$p_{\{111\}} = 4/3 \, p_{\{100\}} \longrightarrow I_{\{111\}} = 4/3 \, I_{\{100\}}$$

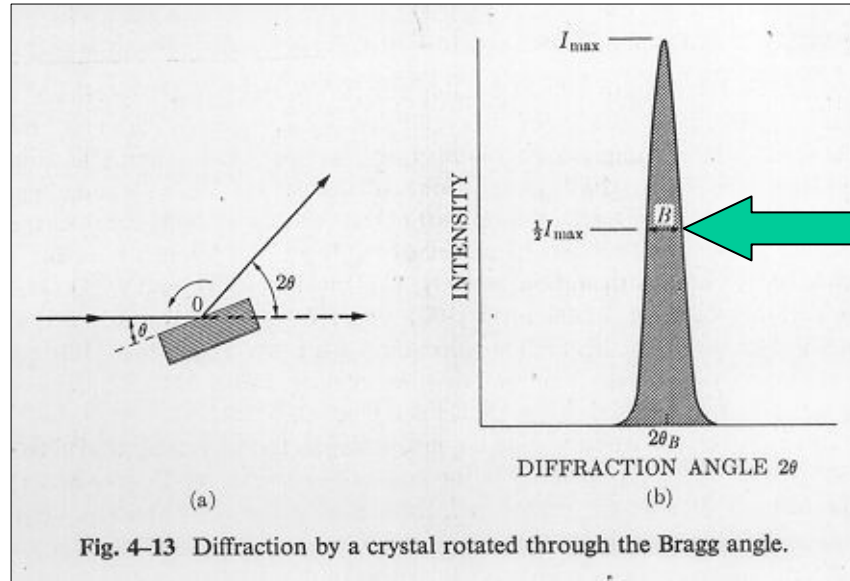
Fator de Lorentz

$$L = \left(\frac{1}{\sin 2\theta} \right) (\cos \theta) \left(\frac{1}{\sin 2\theta} \right) = \frac{\cos \theta}{\sin^2 2\theta} = \frac{1}{4 \sin^2 \theta \cos \theta}$$

energia difratada
em outras direções
além de $2\theta_B$

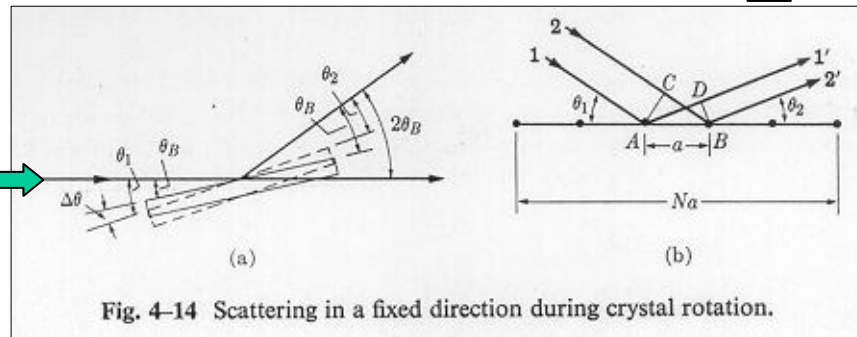
fração de cristais
que contribuem para
uma dada reflexão

o cone de difração tem
raio maior a $2\theta \sim 90^\circ$;
a energia por unidade de
comprimento varia



$$B \propto \frac{1}{\cos \theta_B}$$

$$\begin{aligned}\theta_1 &= \theta_B + \Delta\theta \\ \theta_2 &= \theta_B - \Delta\theta\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\delta_{1'2'} &= AD - CB = \\ &= a \cos \theta_2 - a \cos \theta_1 = \\ &= 2a \Delta\theta \sin \theta_B \\ \lambda &= N \delta_{1'2'} \\ \Delta\theta &= \frac{\lambda}{2N a \sin \theta_B}\end{aligned}$$

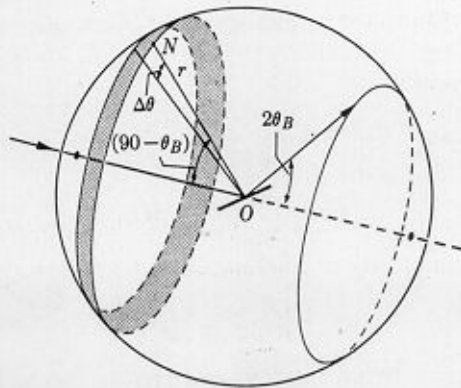


Fig. 4-15 The distribution of plane normals for a particular cone of reflected rays.

Número de partículas orientadas próximas a $\theta_B \pm \Delta\theta$

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{r \Delta \theta 2 \pi r \sin(90^\circ - \theta_B)}{4 \pi r^2} = \frac{\Delta \theta \cos \theta_B}{2}$$

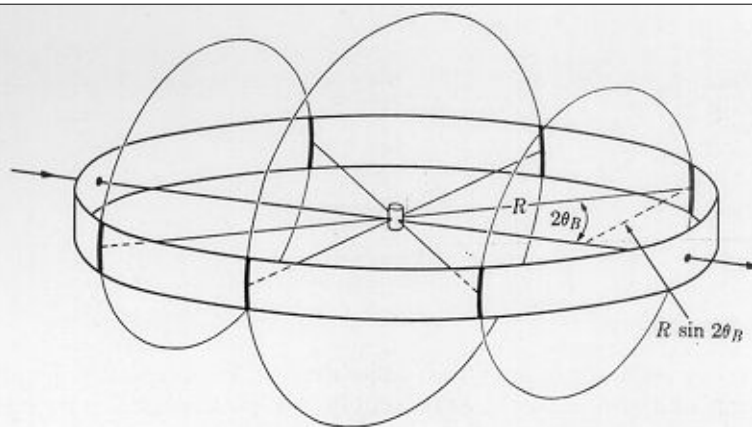


Fig. 4-16 Intersection of cones of diffracted rays with Debye-Scherrer film.

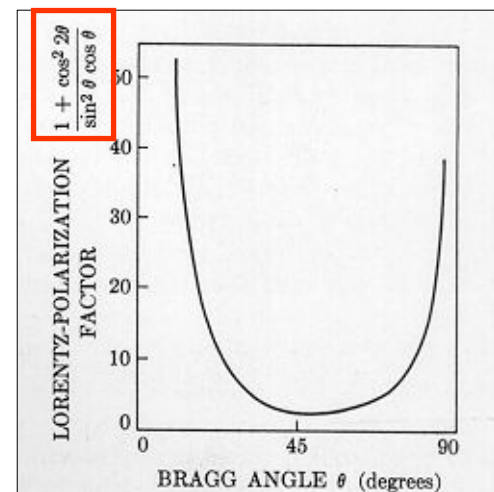


Fig. 4-17 Lorentz-polarization factor.

Intensidade Difrata

Para o caso específico de medidas efetuadas em difratômetro de pó, a expressão para a intensidade é da forma:

$$I(hk\lambda) = M |F(hk\lambda)|^2 [(1 + \cos^2 2\theta_0 \cos^2 2\theta) / (1 + \cos^2 2\theta_0)] (\sin^2 \theta \cos \theta)^{-1} A(\theta)$$

onde M é o fator de multiplicidade, o termo entre colchetes é o fator de polarização, o termo entre parênteses é o fator de Lorentz e $A(\theta)$ é o fator de absorção. Por exemplo, quando se utiliza um monocromador de LiF, com reflexão 200, temos $\cos^2 2\theta_0 = 0,5$. Na equação acima $|F(hk\lambda)|^2$ é da forma:

$$|F(hk\lambda)|^2 = \left| \sum_N f_N e^{-(B_N \sin^2 \theta / \lambda^2)} e^{2\pi i (hx_N + ky_N + lz_N)} \right|^2$$

Extinções características do tipo de rede

Condição para não extinção da reflexão (hkl)	Tipo de rede	Símbolo da rede
todos (hkl) presentes	Simples (Primitiva)	P, C(hex), R
$h + k + l = 2n$	Corpo centrado	I
$h + k = 2n$	(001) face centrada	C
$h + l = 2n$	(010) face centrada	B
$k + l = 2n$	(100) face centrada	A
$k + l = 2n$ $h + l = 2n$ $h + k = 2n$	Face centrada	F
$h - k = 3n$	Tripla primitiva hexagonal	H
$-h + k + l = 3n$ ou $h - k + l = 3n$	Rede trigonal (romboédrica) indexada com eixos hexagonais	R
$h + k + l = 3n$	Primitiva hexagonal indexada com eixos trigonais (romboédricos)	P, C(hex)

Extinções para planos de deslizamento (glide) e parafuso (screw)

Determinação das dimensões da cela unitária

indexação e parâmetros de rede

Cristais cúbicos

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \Rightarrow \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{s}{a^2}$$

$$d_{hkl}^2 \times s = a^2 \text{ (verificação!)}$$

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \Rightarrow \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2}$$

$$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{4 \sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2} \Rightarrow \frac{\sin^2 \theta_{hkl}}{h^2 + k^2 + l^2} = \left(\frac{\lambda}{2a} \right)^2 \text{ (verificação!)}$$

Rede

$$s = h^2 + k^2 + l^2$$

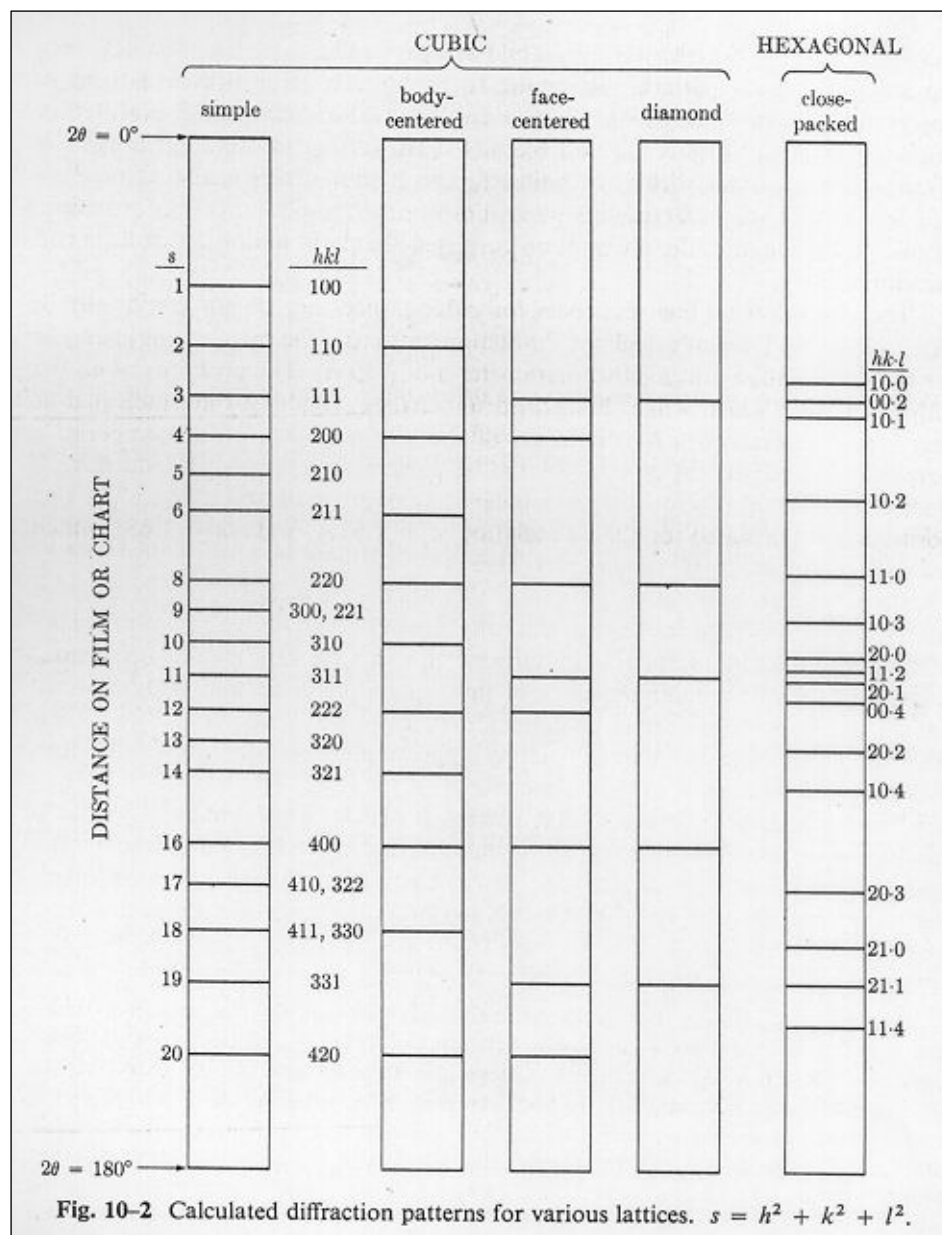
Cúbica simples 1,2,3,4,5,6,8,9,10,11,12,14,16,...

Cúbica de corpo centrado 2,4,6,8,10,12,14,16,...

Cúbica de face centrada 3,4,8,11,12,16,...

Cúbica (diamante) 3,8,11,16,...

Indexação



Padrões de pó (ICDD-JCPDS)

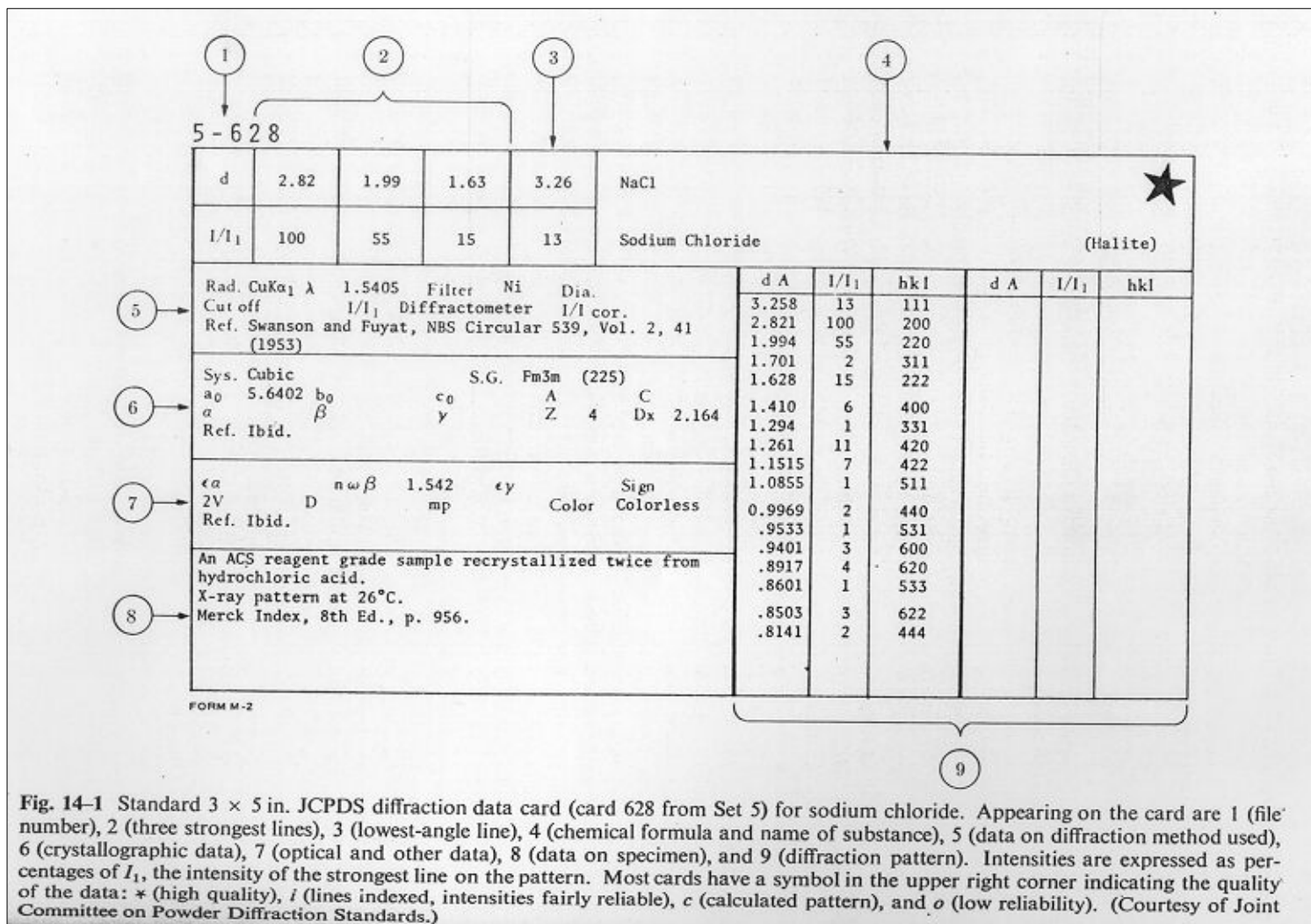
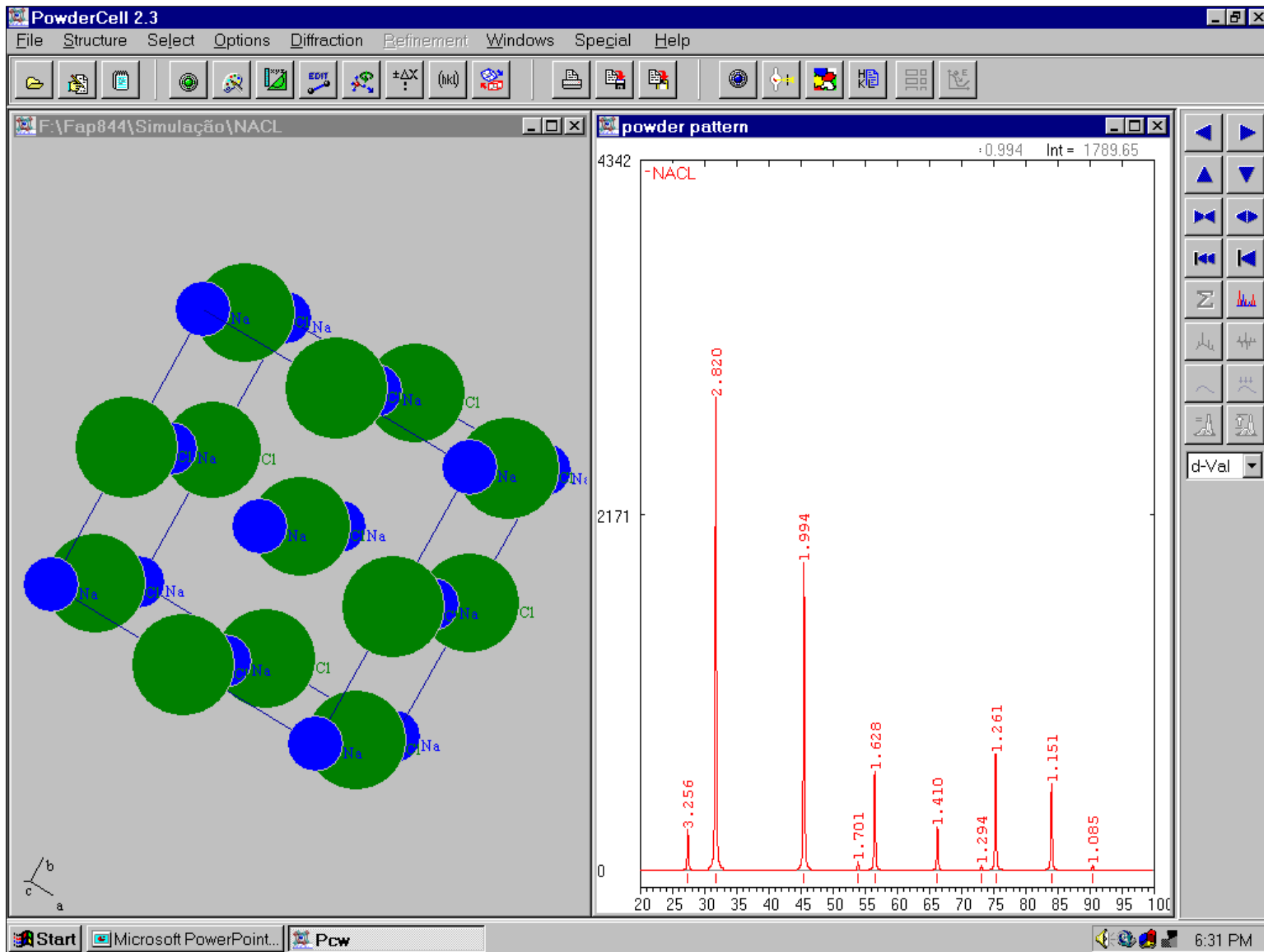


Fig. 14-1 Standard 3 × 5 in. JCPDS diffraction data card (card 628 from Set 5) for sodium chloride. Appearing on the card are 1 (file number), 2 (three strongest lines), 3 (lowest-angle line), 4 (chemical formula and name of substance), 5 (data on diffraction method used), 6 (crystallographic data), 7 (optical and other data), 8 (data on specimen), and 9 (diffraction pattern). Intensities are expressed as percentages of I₁, the intensity of the strongest line on the pattern. Most cards have a symbol in the upper right corner indicating the quality of the data: * (high quality), / (lines indexed, intensities fairly reliable), c (calculated pattern), and o (low reliability). (Courtesy of Joint Committee on Powder Diffraction Standards.)



Outras informações relevantes do difratograma

- Tamanho de grão: (Scherrer)

$$D_{hkl} = \frac{0,89\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

$$B_G^2 = \beta_{hkl}^2 + b^2$$

$$B_L = \beta_{hkl} + b$$

B_i = medido

b = padrão

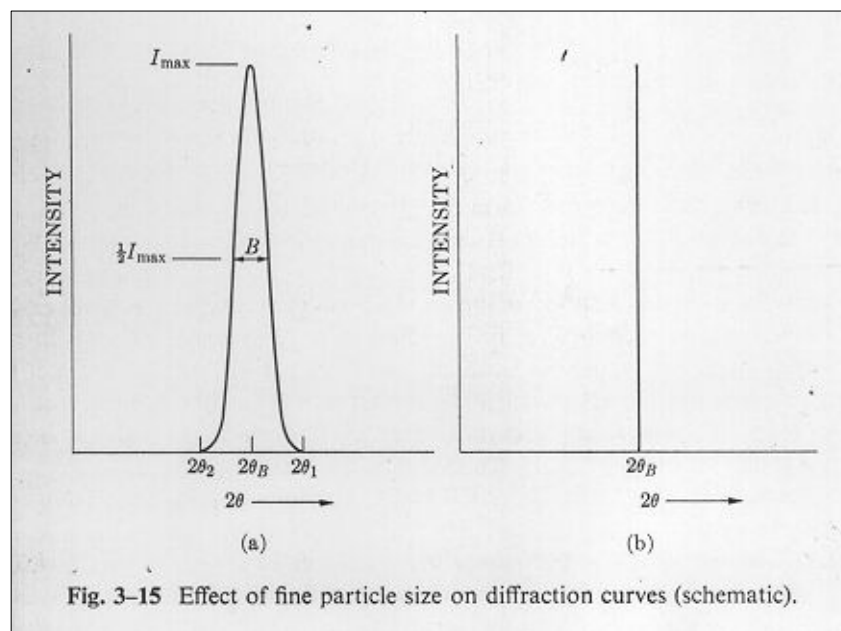
- Orientação preferencial

$$P = \frac{\sum I(h'k'l')}{\sum I(hkl)}$$

$$f = \frac{P_o - P_r}{1 - P_r}$$

Efeitos a serem removidos :

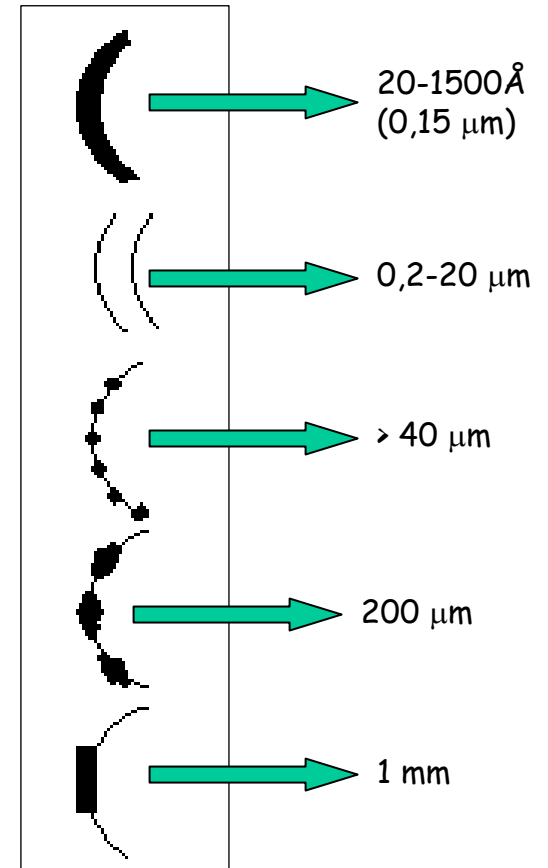
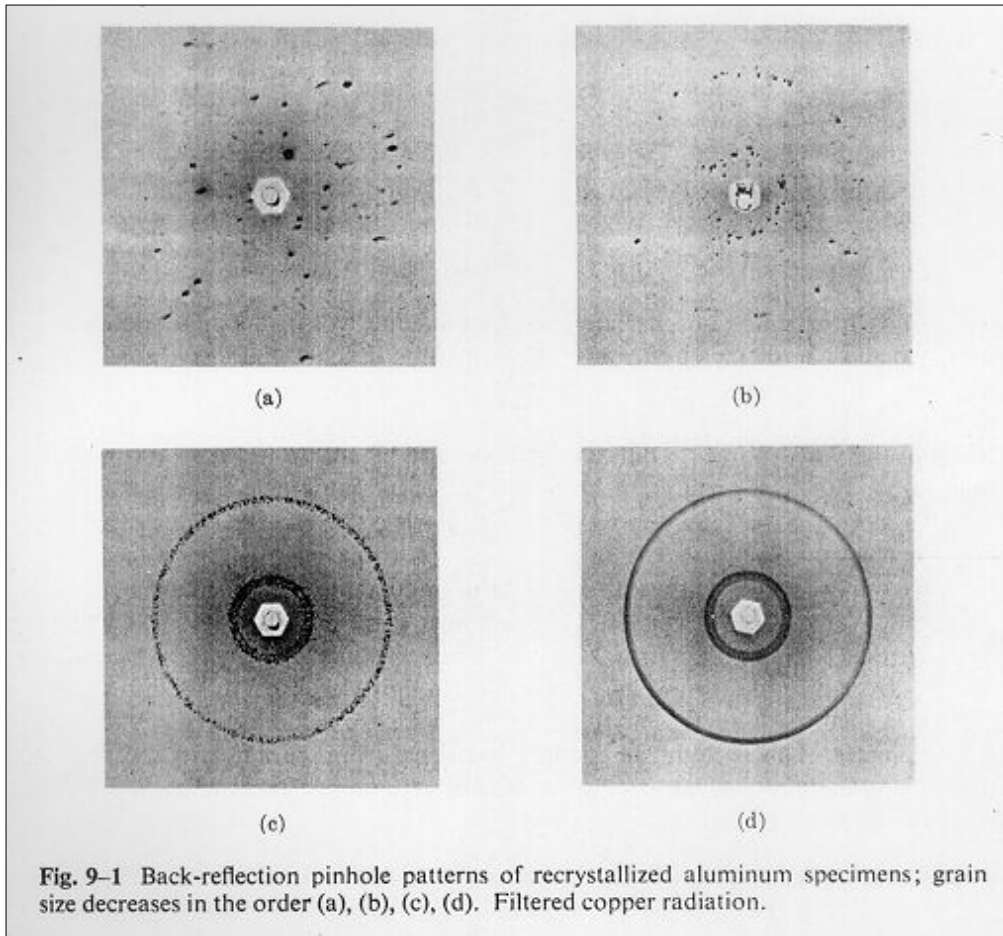
radiação de fundo (background)
correção de Rachinger (superposição de $\lambda_{K\alpha 1}$ e $\lambda_{K\alpha 2}$).



P_r = razão das intensidades das amostras aleatoriamente orientadas

P_o = razão das intensidades de uma amostra orientada

Tamanho de grão



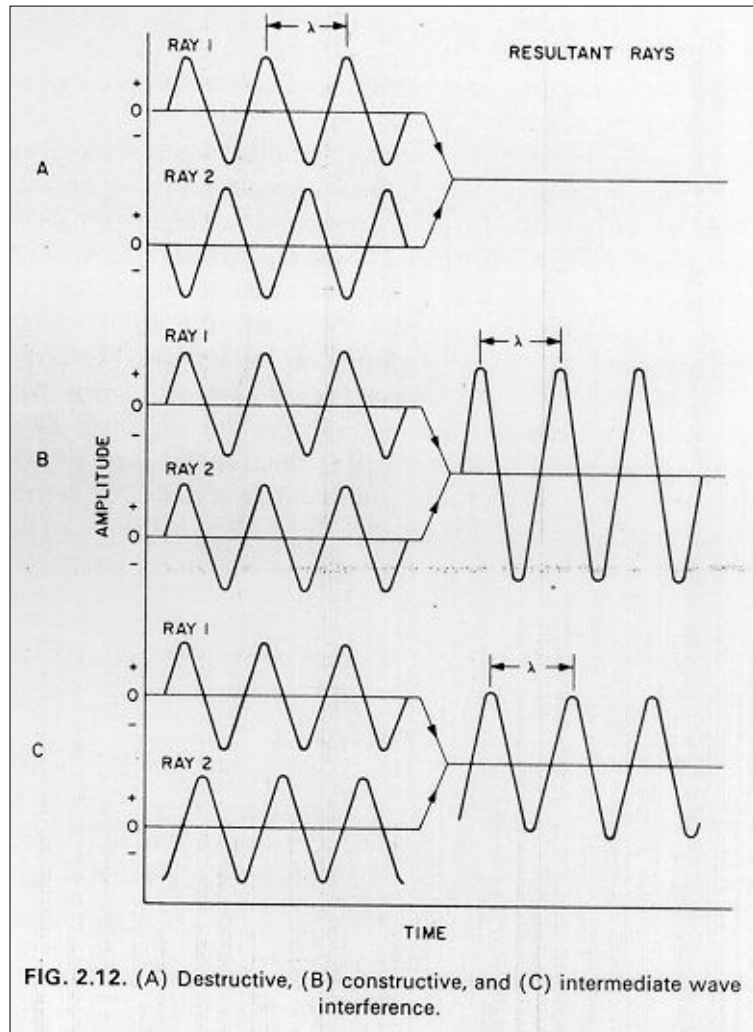
$$\lambda = 1,5 \text{ Å}; d = 1,0 \text{ Å}; \theta = 49^\circ$$

a) 1 mm cristal; $B = 0,04 \text{ sec}$ (muito pequeno para ser observado).

b) 500 Å cristalito; $B = 0,2^\circ$ (observado)

B.D. Cullity. "Elements of X-Ray Diffraction", 1956

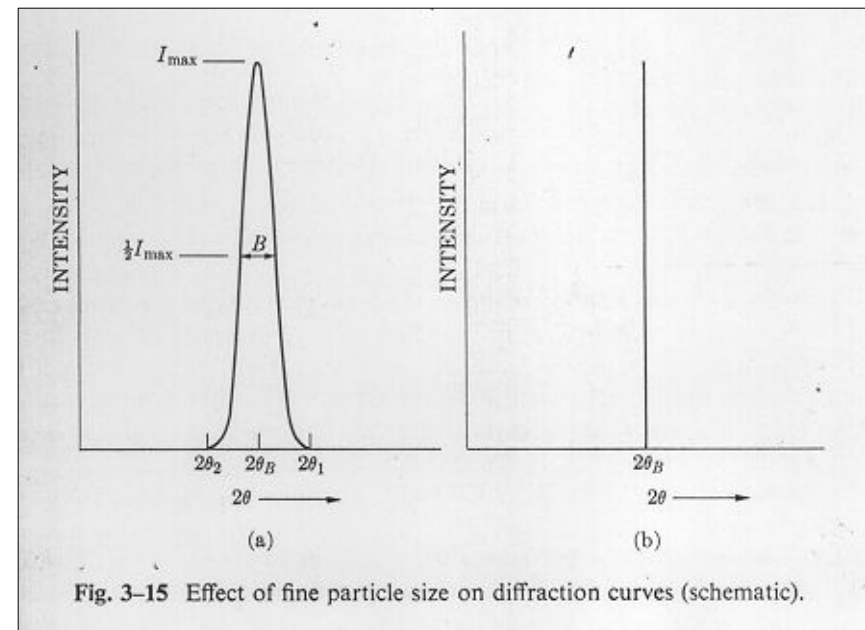
Tamanho de grão ($< 1000 \text{ \AA}$)



Para que haja interferência destrutiva a diferença de fase entre 2 raios deve ser igual a $\lambda/2$.

Alargamento do pico de difração:

- Instrumental
- $\Delta\lambda$
- $\theta + \Delta\theta$



Dedução da fórmula de Scherrer

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2)$$

$$2t \sin \theta_1 = (m+1)\lambda \rightarrow (B' e L')$$

$$2t \sin \theta_2 = (m-1)\lambda \rightarrow (C' e N')$$

$$t(\sin \theta_1 - \sin \theta_2) = \lambda$$

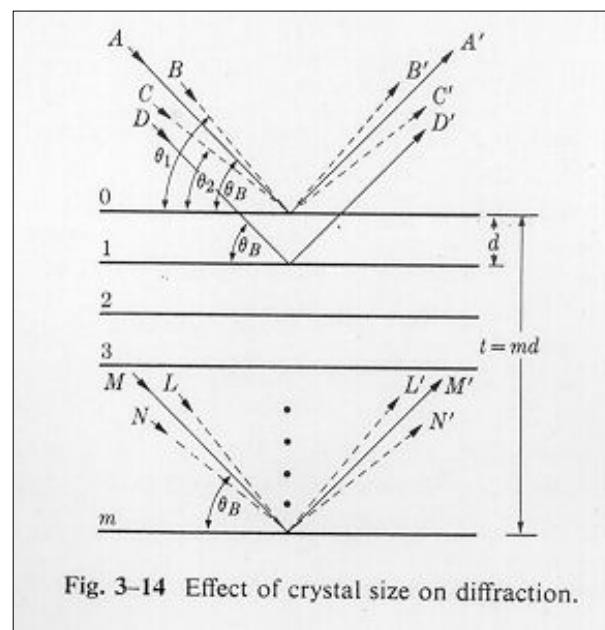
$$2t \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda$$

$$\theta_1 + \theta_2 \approx 2\theta_B$$

$$\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \approx \frac{\theta_1 - \theta_2}{2}$$

$$2t \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cos \theta_B = \lambda$$

$$t = \frac{1(\sim 0,9)\lambda}{B \cos \theta_B}$$



Exemplo:

$\theta + \Delta\theta \longrightarrow 0,005\lambda$
 $(\lambda/2)/(0,005\lambda) = 100$ planos para baixo
 Planos 101-200 cancelam 1-100

Correção de Rachinger

Intervalo de $2\theta \longrightarrow \Delta 2\theta/m$

Dividir em n intervalos $\longrightarrow I_i(\alpha_1) = I_i - 1/2 I_{i-m}(\alpha_1)$

Exemplo: $n = 21$ e $m = 3$

$$I_0(\alpha_1) = 0$$

$$I_1(\alpha_1) = I_1$$

$$I_2(\alpha_1) = I_2$$

$$I_3(\alpha_1) = I_3$$

$$I_4(\alpha_1) = I_4 - 1/2 I_1(\alpha_1)$$

$$I_5(\alpha_1) = I_5 - 1/2 I_2(\alpha_1)$$

.....

$$I_i(\alpha_1) = I_i - 1/2 I_{i-3}(\alpha_1)$$

.....

$$I_{21}(\alpha_1) = I_{21} - 1/2 I_{18}(\alpha_1) = 0$$

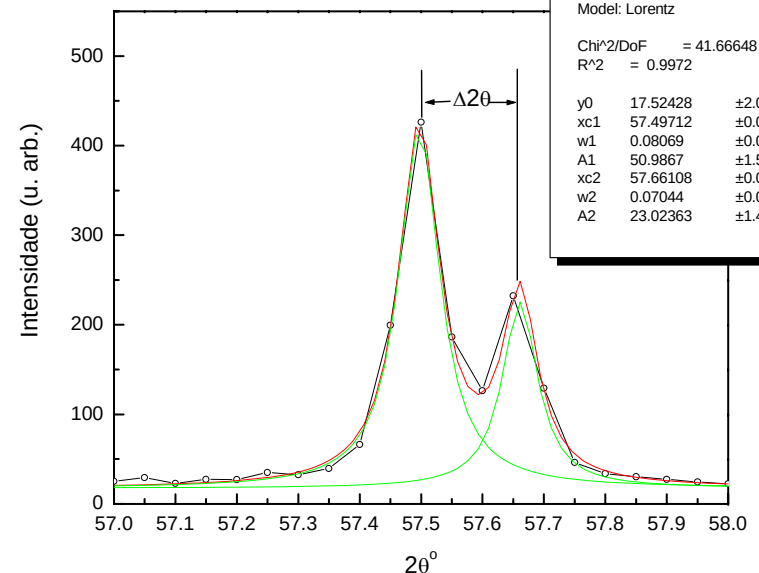
Fitting dos resultados experimentais
2 Gaussianas (Lorentzianas)

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

$$\Delta \lambda = 2 \sin \theta \Delta d + 2d \cos \theta \Delta \theta$$

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{2d \cos \theta \Delta \theta}{2d \sin \theta} = \frac{\Delta \theta}{\tan \theta}$$

$$\Delta 2\theta = 2 \tan \theta \frac{\Delta \lambda}{\lambda}$$



Intensidade da reflexão

- Fitting por Gaussiana

$$y = R_1 e^{-C(x-R_2)^2 / 2R_3^2} + R_4$$

Máxima
intensidade

Valor em 2θ
do pico

Desvio
padrão

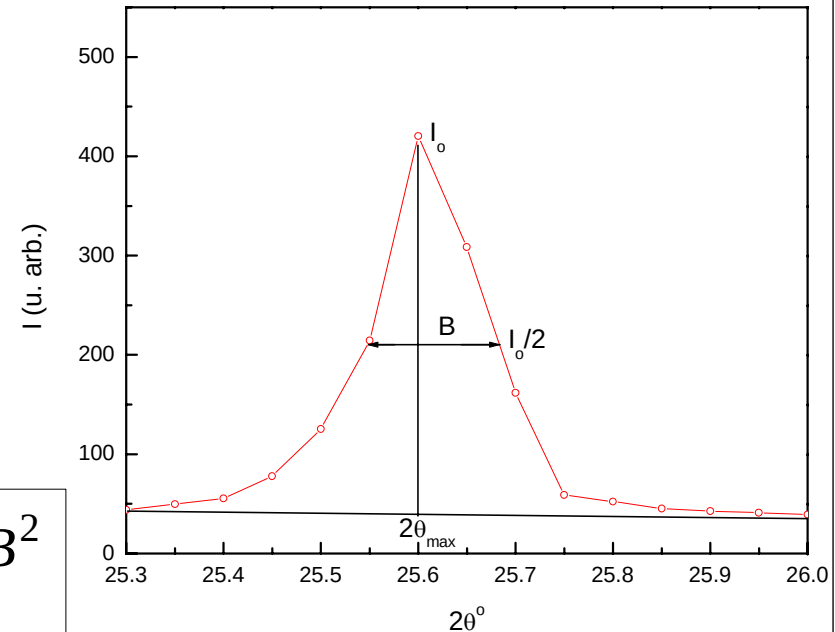
Background

- Após retirar o background:

$$I(2\theta) = I_o e^{-2,77(2\theta - 2\theta_{\max})^2 / B^2}$$

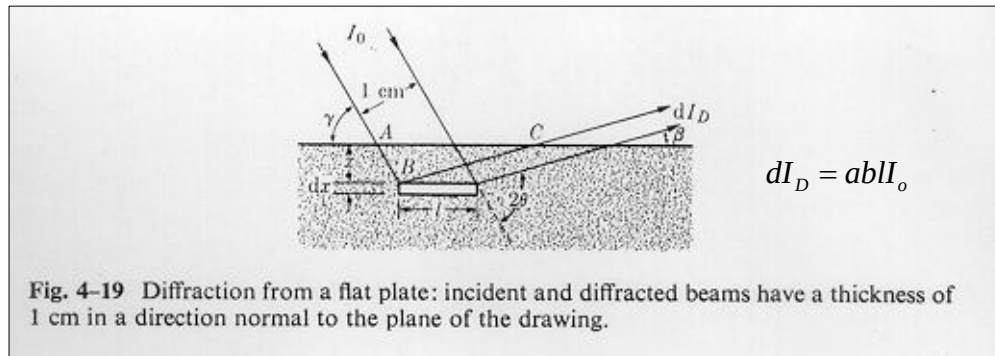
- Integral de pico:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} I(2\theta) d(2\theta) = 0,0186 I_o B$$



Profundidade de penetração

- A que espessura da amostra se deve a informação obtida no diagrama de raios X obtido por reflexão?
- A intensidade dos raios X incidentes decresce exponencialmente com a distância abaixo da superfície. $I = I_0 e^{-\mu t}$
- A energia incidente no volume ($l dx$) é $I_0 e^{-\mu(AB)}$



a = fração em volume da amostra que contém partículas com a orientação correta para difratar o feixe incidente

b = fração da energia incidente difratada por unidade de volume

- A energia difratada na camada considerada é $abl I_0 e^{-\mu(AB)} dx$
- O decréscimo por absorção é $e^{-\mu(BC)}$,

$$dI_D = abI_0 e^{-\mu(AB+BC)} dx$$

$$l = \frac{1}{\sin \gamma}, AB = \frac{x}{\sin \gamma}, BC = \frac{x}{\sin \beta}$$

$$dI_D = \frac{abI_0}{\sin \gamma} e^{-\mu x (1/\sin \gamma + 1/\sin \beta)} dx$$

Mas no difratômetro $\gamma = \beta = \theta$

$$dI_D = \frac{I_0 ab}{\sin \theta} e^{-2\mu x / \sin \theta} dx$$

$$I_D = \int_0^{\infty} dI_D = \frac{I_0 ab}{2\mu}$$

Critério de espessura infinita

$$\frac{dI_D(x=0)}{dI_D(x=t)} = e^{2\mu t / \sin\theta} = 1000$$

$$t = \frac{3,45 \sin\theta}{\mu}$$

Outros autores:

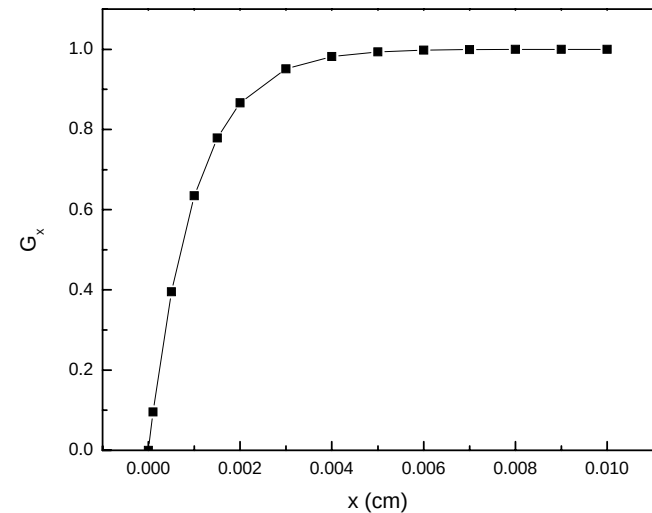
$$t \geq \frac{3,2}{\mu} \frac{\rho}{\rho'} \sin\theta$$

Fração :

$$G_x = \frac{\int_0^x dI_D}{\int_0^\infty dI_D} = 1 - e^{-2\mu x / \sin\theta}$$

$$K_x = \ln\left(\frac{1}{1 - G_x}\right) = 2\mu x \sin\theta \Rightarrow x = \frac{K_x \sin\theta}{2\mu}$$

G_x	0,50	0,75	0,90	0,95	0,99	0,999
K_x	0,69	1,39	2,30	3,00	4,61	6,91



Exemplo: $\mu = 473 \text{ cm}^{-1}$

$2\theta = 137^\circ$

G_x

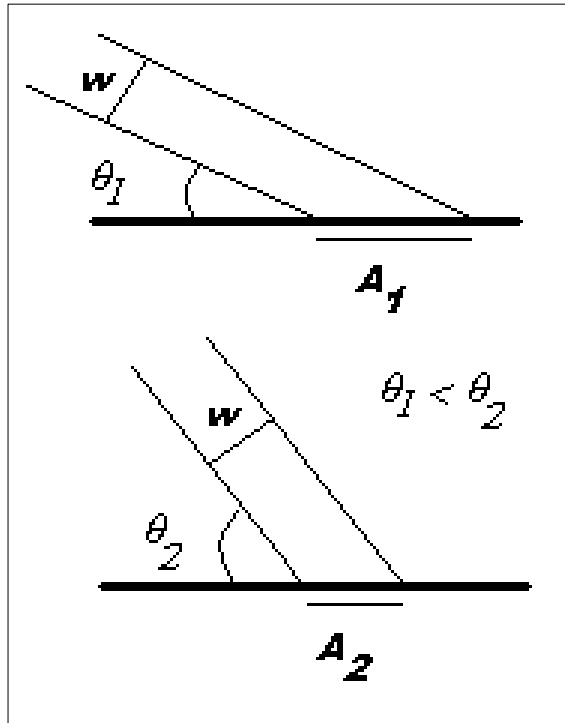
95% $\longrightarrow x = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

Klug&Alexander,1974

B.D. Cullity,1956

Área exposta

- w = largura do feixe
- D = largura da amostra



Normalização

$$\sin \theta_1 = \frac{w}{A_1}; \sin \theta_2 = \frac{w}{A_2}$$

$$A_1 = \frac{w}{\sin \theta_1}; A_2 = \frac{w}{\sin \theta_2}$$

$$I(\theta_i) / A_i$$

$$I_{medida} = \frac{D \sin \theta}{w} I_{calculada}$$

Comparação entre as técnicas de difração

- Raios X:
 - aparato experimental menos sofisticado
 - facilidade na preparação de amostras
 - pouca sensibilidade para elementos com baixo Z.
- Elétrons:
 - adequado para gases e filmes finos (max 2000Å)
 - espalhamento por elétrons e núcleo (vácuo)

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e v}; E_{cin} = \frac{1}{2} m_e v^2 = V \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2V}{m_e}}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2Vm_e}} \Rightarrow V = 10keV \Rightarrow \lambda = 1,2\text{\AA}$$

- Nêutrons:
 - nêutrons são espalhados pelos núcleos atômicos
 - reatores nucleares
 - detecção de elementos com baixo Z.

$$\lambda = \frac{h}{mv}; \frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{3mk_B T}} \Rightarrow T = 660K \Rightarrow \lambda = 1\text{\AA}$$

$$T = 73K \Rightarrow \lambda = 3\text{\AA}$$

$$T = 6,6K \Rightarrow \lambda = 10\text{\AA}$$