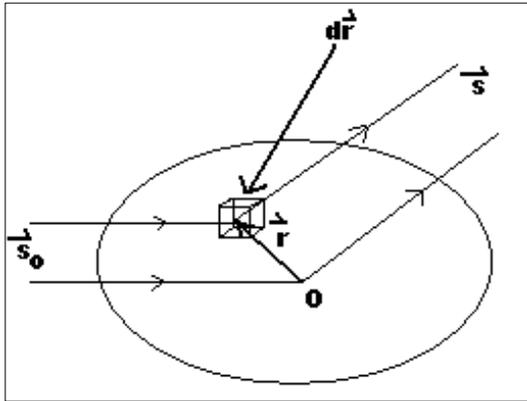


Espalhamento dos raios X pela matéria (SAXS)

Objeto de forma qualquer

- Onda incidente não polarizada e plana: $Ae^{i\theta}$



diferença de fase :

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0)$$

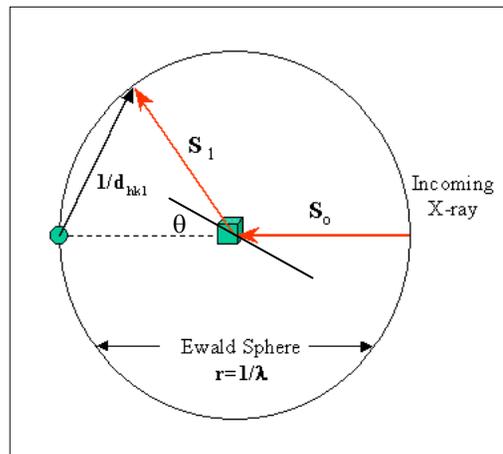
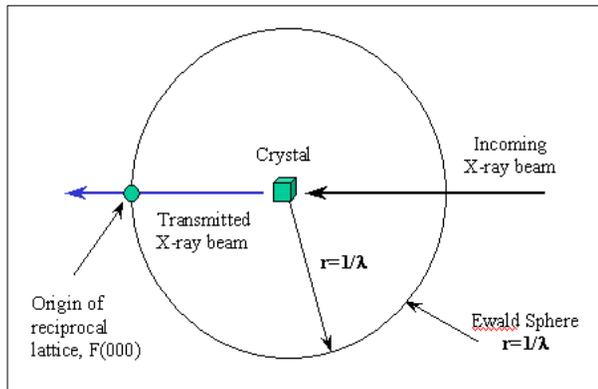
Diferença de caminho

espaço recíproco:

$$\vec{q}' = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} \therefore \Phi = 2\pi \vec{r} \cdot \vec{q}'$$

$$\vec{q} = 2\pi \vec{q}' \therefore \Phi = \vec{r} \cdot \vec{q}$$

Esfera de Ewald:



$$|\vec{s} - \vec{s}_0| = 2 \text{sen} \theta$$

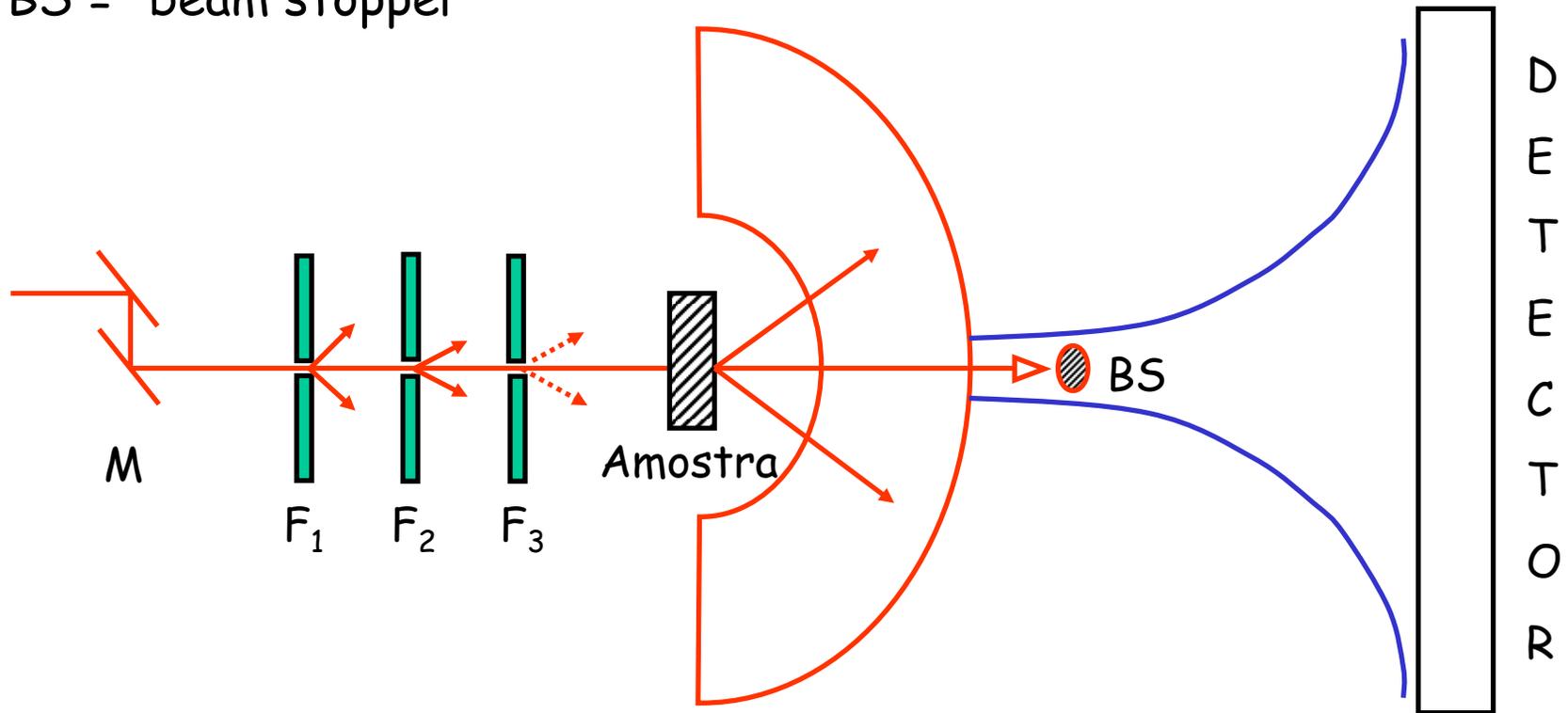
$$|\vec{q}'| \times \lambda = 2 \text{sen} \theta$$

$$\lambda = \frac{2 \text{sen} \theta}{|\vec{q}'|}$$

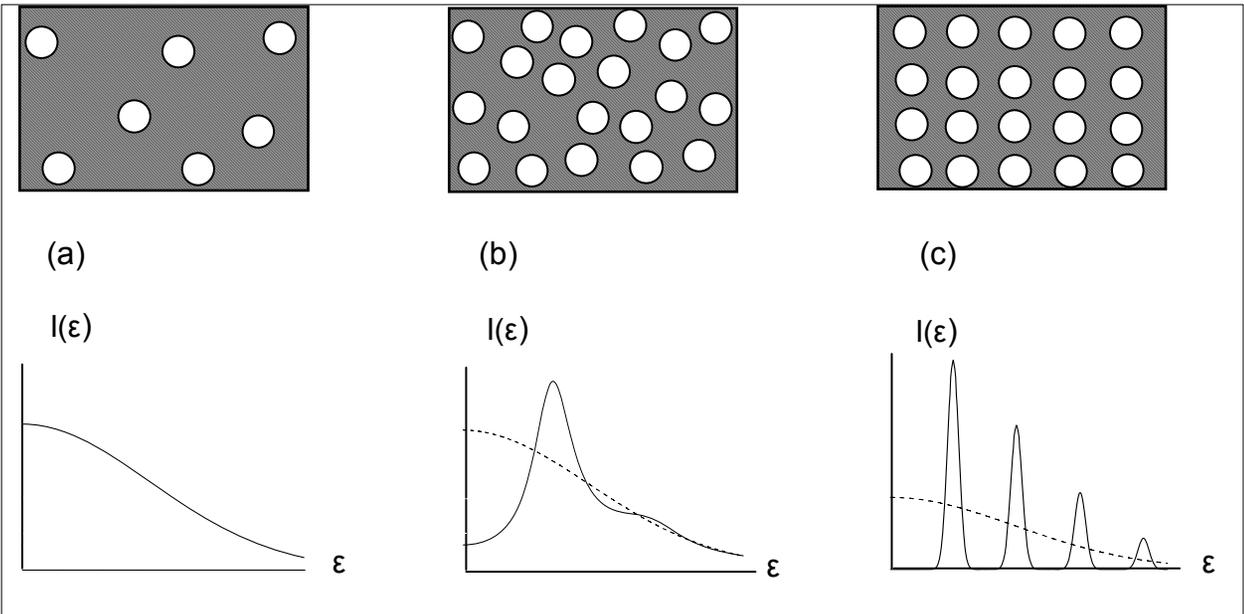
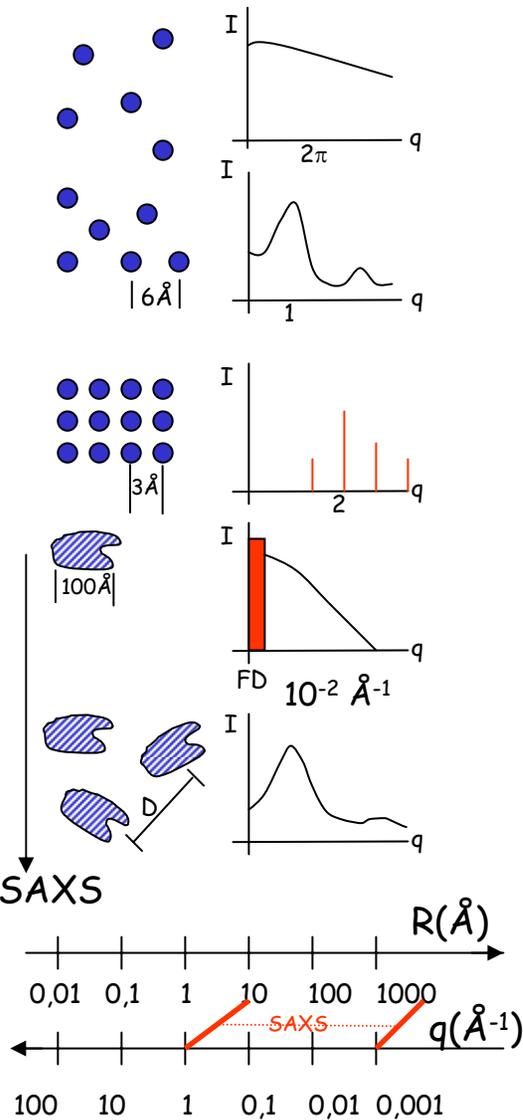
$$|\vec{q}'| = \frac{1}{d}; q = \frac{2\pi}{d}$$

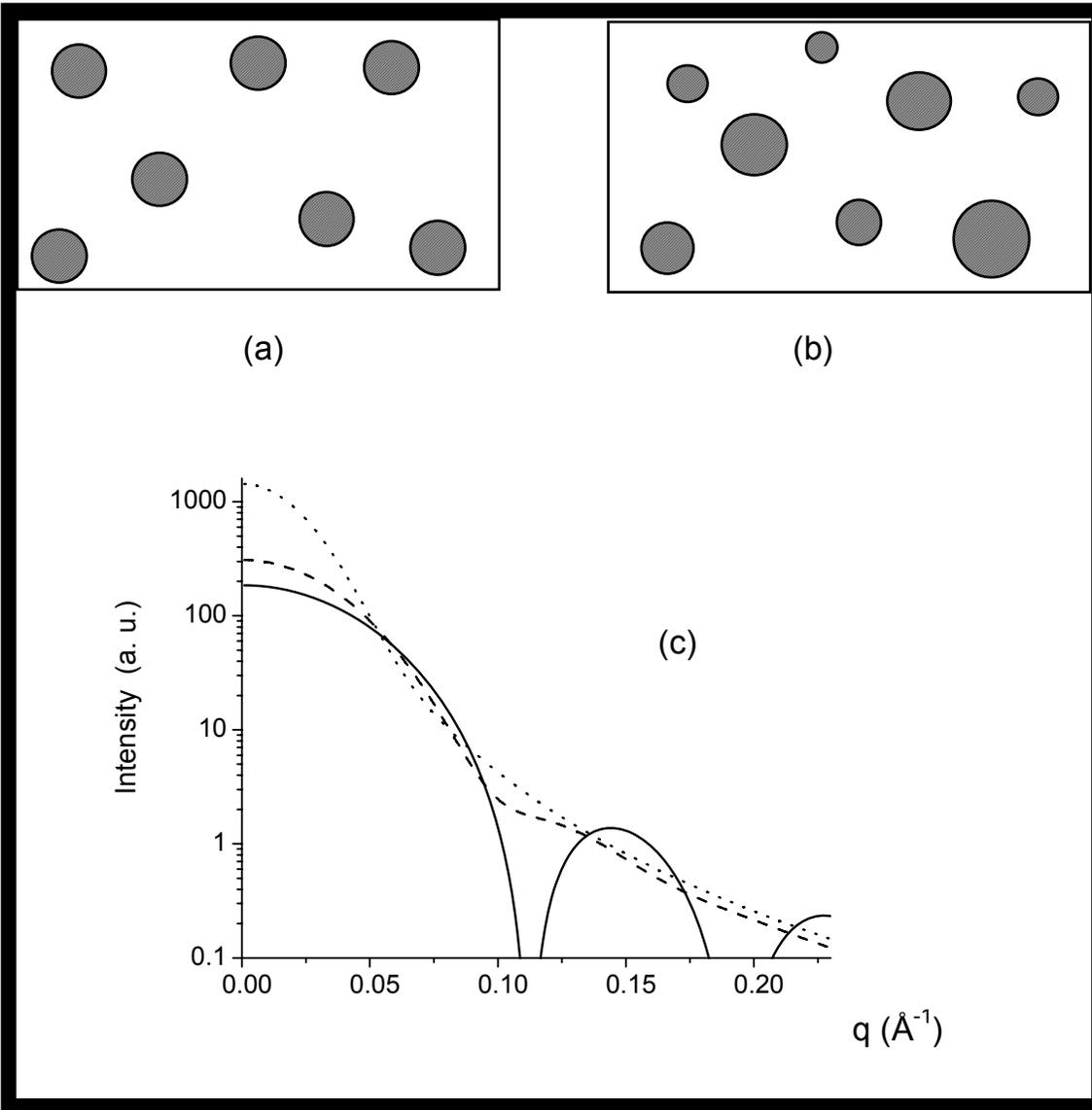
Arranjo experimental

- M = Monocromador
- F = Fendas colimadoras
- BS = "beam stopper"



Resultados experimentais





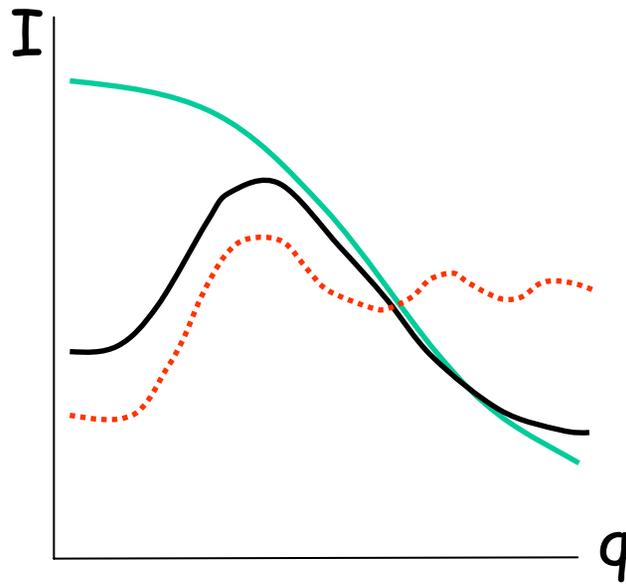
Polidispersividade

Sistemas Concentrados

$$I(q) = \Phi P(q) S(q) \text{ onde } \Phi = N/V$$

fator de forma
tamanho, forma, estrutura interna

fator de estrutura do
conjunto de partículas
ordem, distância média



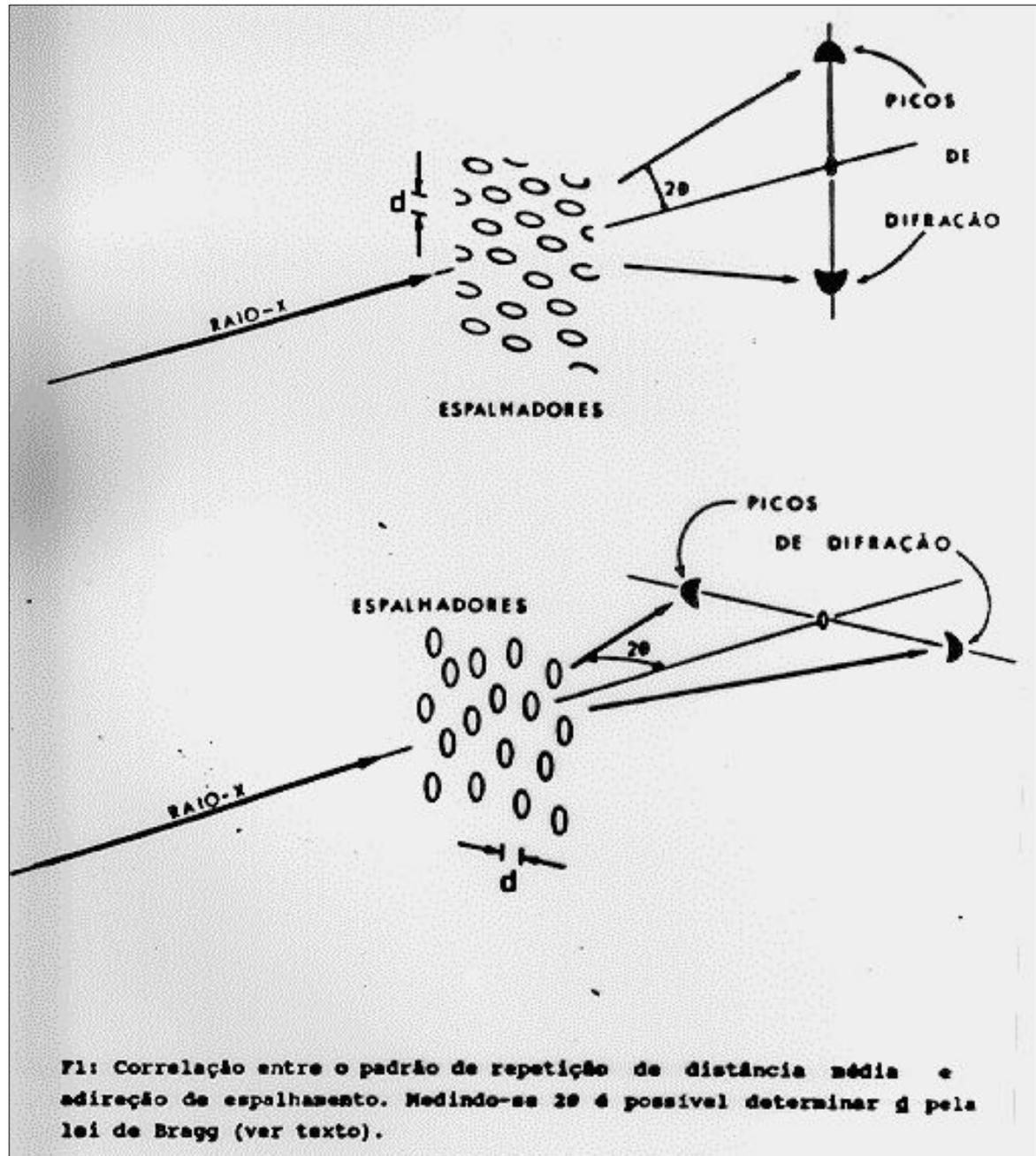
$I(q)$ _____

$S(q)$ - - - - -

$P(q)$ _____

- 1) $P(q)$ tem pico, $S(q)=1$: estrutura interna
- 2) $S(q)$ tem pico, $P(q) \neq 1$: correlação entre as posições
- 3) $P(q)$ tem pico, $S(q)$ tem pico : modelo

Isotrópico e Anisotrópico



Amplitude total $\rightarrow I = |A|^2$

$$A = A_o \rho(\vec{r}) \delta\vec{r} \left(\frac{\mu_o}{4\pi} \right) \left(\frac{e^2}{mR} \right) p^{1/2} e^{i\vec{r} \cdot \vec{q}}$$

objeto

meio

fase

- Volume total:

$$F(\vec{q}) = A_o p^{1/2} \left(\frac{\mu_o e^2}{4\pi m R} \right) \int_0^r \rho(\vec{r}) e^{i\vec{r} \cdot \vec{q}} d\vec{r}$$

$$\rho(\vec{r}) \xrightarrow{F \cdot I} F(\vec{q})$$

Informação estrutural

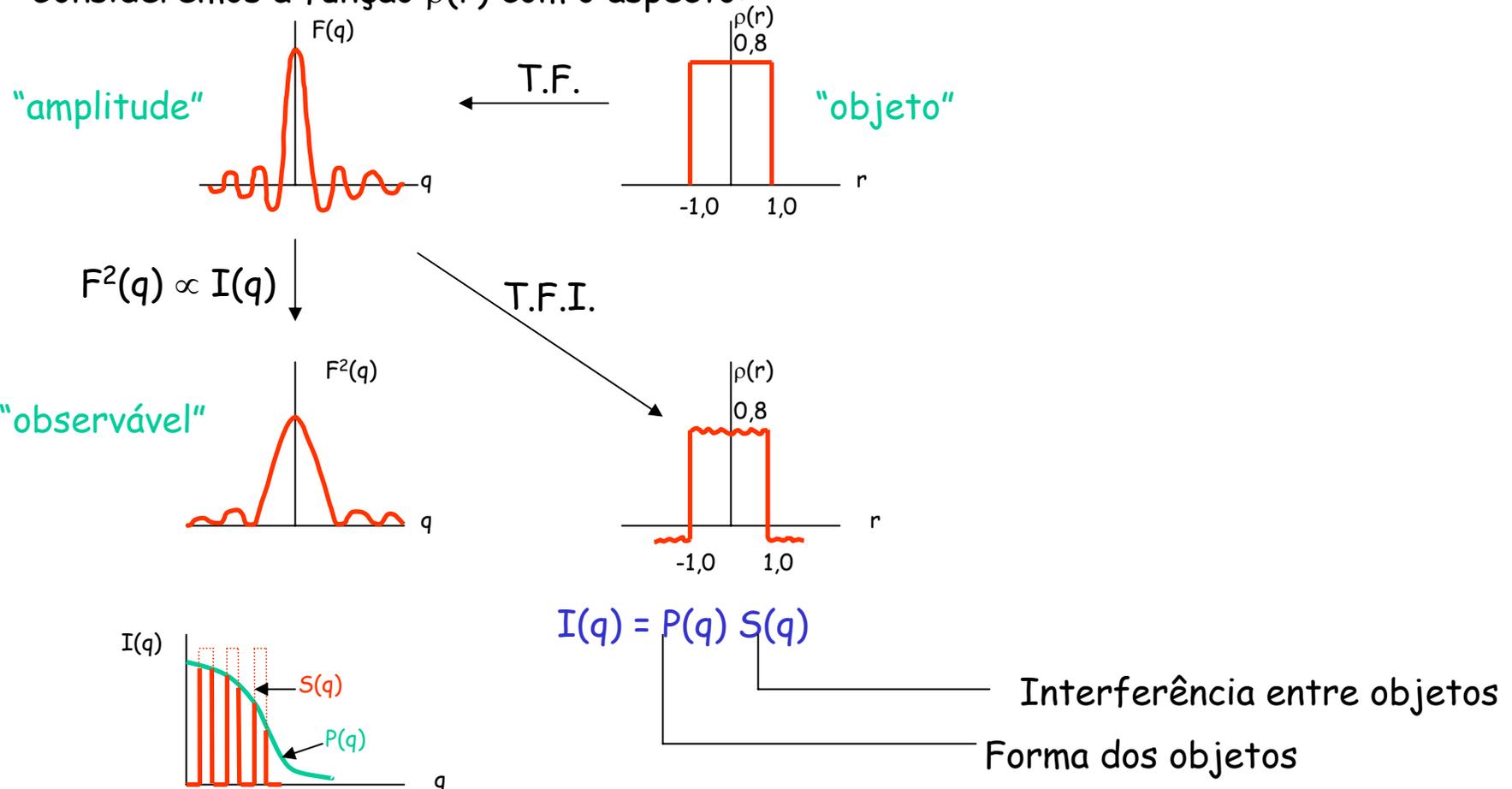
Correlação entre difração e T.F.

Propriedades da transformada de Fourier:

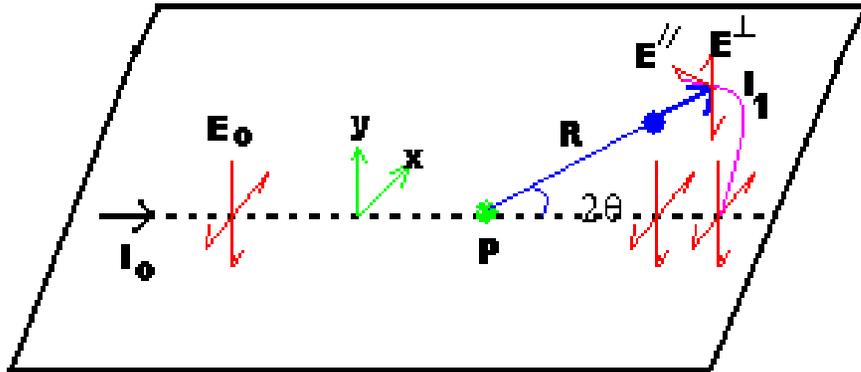
$$\text{Se } F(q) = \int \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{r} \cdot \vec{q})} d\vec{r}$$

$$\text{Então } \rho(\vec{r}) = \int F(\vec{q}) e^{-i(\vec{r} \cdot \vec{q})} d\vec{q}$$

Consideremos a função $\rho(r)$ com o aspecto:



Espalhamento devido a um único elétron



$$I_o = (E_o^{perp})^2 + (E_o^{paral})^2 = 2E_o^2$$

$$E_1^{perp} = E_o \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) / R$$

$$E_1^{paral} = E_o \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) (\cos 2\theta) / R$$

$$I_1 = (E_1^{perp})^2 + (E_1^{paral})^2$$

$$I_1 = I_o \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 (1 + \cos^2 2\theta) / 2R^2$$

Equação de espalhamento Thomson

Espalhamento devido a dois elétrons

- Diferença de caminho = $\vec{r} \cdot \vec{s}_o - \vec{r} \cdot \vec{s} = -\vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_o)$
- Fase :

$$\Phi = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_o)$$

$$\vec{q} = \frac{2\pi(\vec{s} - \vec{s}_o)}{\lambda}$$

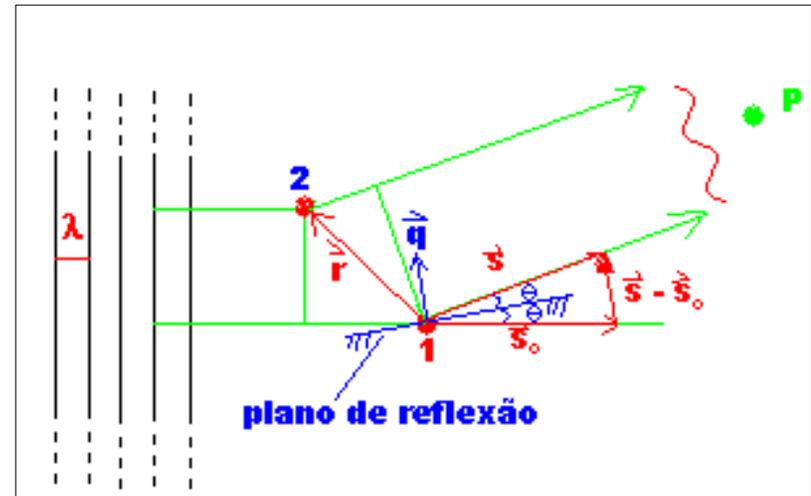
$$|\vec{q}| = \frac{2\pi|\vec{s} - \vec{s}_o|}{\lambda}$$

$$|\vec{s} - \vec{s}_o| = 2\text{sen}\theta$$

$$\Phi = -\vec{q} \cdot \vec{r}$$

$$q = \frac{4\pi\text{sen}\theta}{\lambda}$$

$$A_P = A_{P1} + A_{P2} = A_{P1} + A_{P1} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$



← Vetor de espalhamento

← Representação complexa (informação estrutural)

Generalização: espalhamento atômico

(átomo = Z elétrons)

$$A_P = \sum A_{Pn} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_n}$$

$$I = A_P A_P^*$$

$$I_1 = I_o \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 (1 + \cos^2 2\theta) / 2R^2$$

Mudando a grandeza ($A \rightarrow F$)

$$A_P \rightarrow F, A_{Pn} \rightarrow F_P$$

F = fator de espalhamento atômico (fator de forma)
para $r = 0$, $F_P = 1$ e $F = Z$

$$F = \sum e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_n}$$

$$I = (FF^*) I_1$$

Fator de espalhamento do cobre

- Intensidade espalhada por um átomo de cobre:
- $I_{Cu} = (F_{Cu})^2 \cdot I_e$
- em unidades relativas: $I_{Cu} = (F_{Cu})^2 \cdot \underline{(1 + \cos^2\theta)}$

fator de polarização

f dos elementos podem ser encontrados na
International Tables for X-ray Crystallography

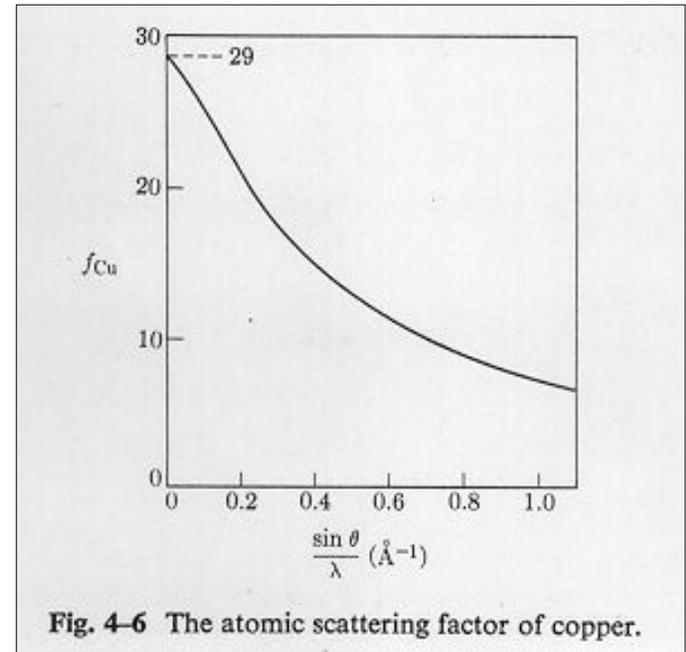
- Generalização:
Uma amostra com N átomos:

$$F = \sum_{n=1, N} F_{at} \cdot e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_n}$$

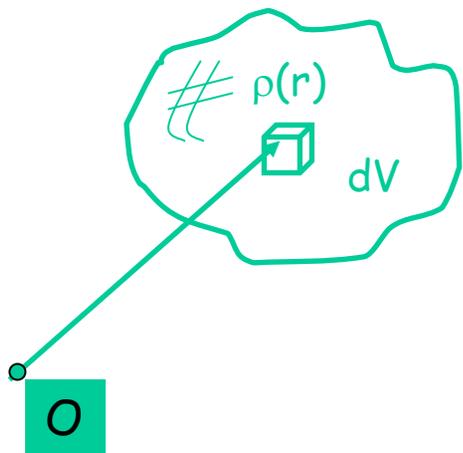
Fator de estrutura

$$I = F \cdot F^* I_e$$

Fator de forma



Espalhamento num volume qualquer



$$dq = \rho(\vec{r})dV$$

$$F(q) = \iiint dV \cdot \rho(\vec{r})e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

$$I(q) \propto F \cdot F^*$$

$$I(q) = \iiint \iiint dV_1 dV_2 \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}$$

$$I(q) \iiint dV [\rho^2(\vec{r})] e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}$$

$$[\rho^2(\vec{r})] = \iiint dV_1 \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)$$

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$

Transformada de Fourier: $[\rho^2(\vec{r})] = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \iiint d\vec{q} I(q) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$

Outra forma de expressar este resultado:

$$F(\vec{q}) \rightarrow A(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$

$$I(\vec{q}) = |A(\vec{q})|^2 = V \iiint p(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$

$$p(\vec{r}) = \frac{1}{V} \iiint \rho(\vec{r}_o) \rho(\vec{r}_o + \vec{r}) d\vec{r}_o = \langle \rho(\vec{r}_o) \rho(\vec{r}_o + \vec{r}) \rangle$$

$p(\vec{r})$ é a função de auto-correlação: mede a correlação entre densidades em dois pontos quaisquer separados por r .

Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

- Hipóteses:
 1. A amostra é estatisticamente isotrópica quando tomada uma média sobre seu volume. $p(\vec{r}) = p(r)$
 2. Não existe ordem de longo alcance. $p(r)_\infty = \langle \rho \rangle^2$
 3. A amostra é formada por 2 meios separados por uma interface bem definida; cada uma delas caracterizada por uma densidade eletrônica ρ_i e uma fração em volume φ_i , tal que a densidade média da amostra é: $\langle \rho \rangle = \rho_1 \varphi_1 + \rho_2 \varphi_2$ com $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$.
- Flutuação de densidade eletrônica: $\eta, \eta_i = \rho_i - \langle \rho \rangle$ para $i = 1, 2$
- Função de correlação: $\gamma(\vec{r}) = \langle \eta(\vec{r}_o) \eta(\vec{r}_o + \vec{r}) \rangle = p(\vec{r}) - \langle \rho \rangle^2$
- "Não há espalhamento para um meio infinito com densidade eletrônica constante".

$$I(q) = V \int 4\pi r^2 dr \gamma(r) \frac{\text{sen}qr}{qr}$$

$$\text{pois} \langle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \rangle = \frac{\text{sen}qr}{qr}$$

$$V\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int q^2 dq I(q) \frac{\text{sen}qr}{qr}$$

$$I(0) = V \int 4\pi r^2 dr \gamma(r)$$

$$V\gamma(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int q^2 dq I(q) = V(\Delta\rho)^2$$

$$Q = \int q^2 dq I(q) = 2\pi^2 V(\Delta\rho)^2 \quad \Rightarrow \quad \text{Invariante}$$

Significado físico da função de correlação

$$\gamma(\vec{r}) = p(\vec{r}) - \langle \rho \rangle^2$$
$$\gamma > 0; \gamma = 0; \gamma < 0$$

- $\gamma(r) = 0 \rightarrow$ não há correlação

A probabilidade de se encontrar uma outra partícula a esta distância é a mesma de um sistema aleatório.

- $\gamma(r) > 0 \rightarrow$ os objetos tendem a estar mais a esta distância que no caso de uma distribuição aleatória.
- $\gamma(r) < 0 \rightarrow$ os objetos tendem a estar menos a esta distância que no caso de uma distribuição aleatória.

Partículas isoladas - Região de Guinier

- Partículas de raio R_g tal que $qR_g \ll 1$.

A. Guinier:

$$I(q) \approx I_o \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right)$$

- Raio de giro : R_g (distribuição eletrônica)

$$\ln\left(\frac{I(q)}{I_o}\right) = \frac{-q^2 R_g^2}{3}$$

- **Reta: $\ln I(q)$ vs. q^2**

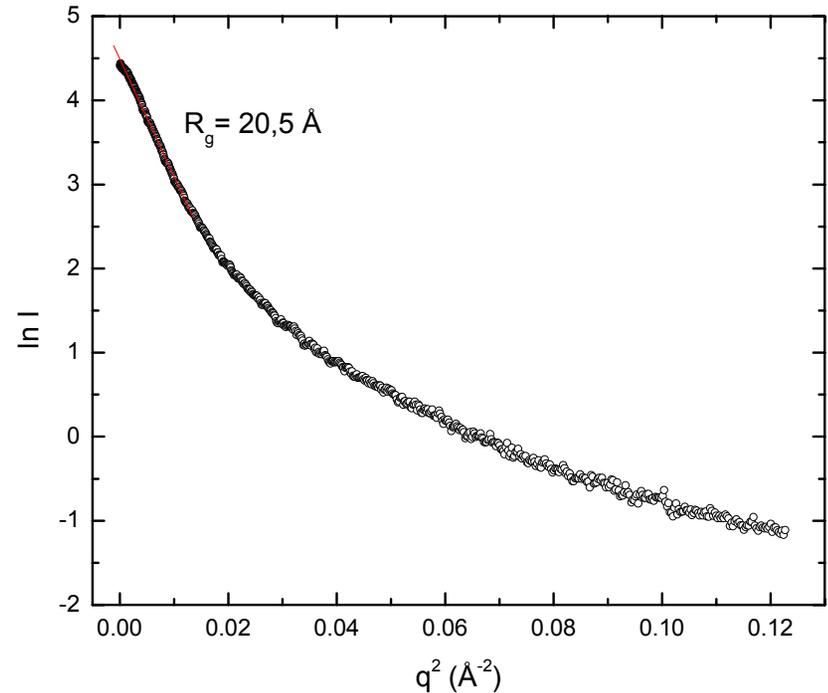
- Sistema monodisperso:

$$R_g^2 = \frac{\int_V r^2 \rho(r) dV}{\int_V \rho(r) dV}$$

- Sistema polidisperso:

$$R_g^2 = \frac{\int N(r) n(r)^2 R(r)^2 dr}{\int N(r) n(r)^2 dr}$$

- $n(r)$ = número de elétrons da partícula
- $N(R)$ = proporção da partícula



Sistema monodisperso de partículas esféricas:

$$R_g^2 = (3/5) R^2$$

Limite de Porod

- $r \ll D$ (comprimentos típicos da amostra)
- grandes $q \gg D^{-1}$ (**interface entre os meios**)
- Superfície específica:

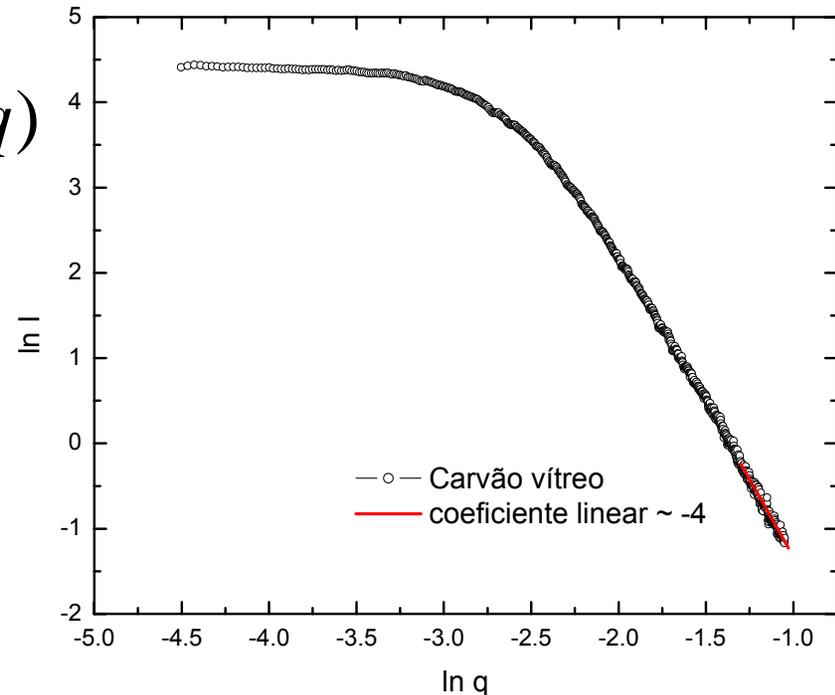
$$\frac{S}{V} = \frac{1}{2\pi(\Delta\rho)^2 V} \lim_{q \rightarrow \infty} q^4 I(q)$$

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi\phi_1\phi_2}{Q} \lim_{q \rightarrow \infty} q^4 I(q)$$

$K_p =$ constante de Porod

Q e fatores de escala: $S/V \longrightarrow K_p$

- Gráfico:
- $\ln I$ vs. $\ln q$
- para q grandes: inclinação = - 4



Procedimento de análise dos dados experimentais

- **Intensidade corrigida**

$$I = I_m / T_{\text{amostra}} - I_{\text{parasita}}$$

I = intensidade corrigida

I_m = intensidade medida

T_{amostra} = transmissão da amostra

I_{parasita} = espalhamento parasita (medição do espalhamento de raios X sem amostra)

(correção pelo tamanho do feixe = smeared & desmeared)

- **Região de Guinier:**

gráfico de $\ln I$ vs. q^2 ; $I = I_0 \exp(-q^2 R_g^2/3)$

$$\ln I = k - \underbrace{(R_g^2/3)}_{\text{coeficiente angular}} q^2$$

coeficiente angular ($qR_g < 1$)

Partículas esféricas: $R = (\sqrt{5/3})R_g$

- **Região de Porod:**

gráfico $\ln I$ vs. $\ln q$

q grandes

coeficiente angular = - 4

(interface abrupta)

Constante de Porod

$$K_P = \lim_{q \rightarrow \infty} (Iq^4)$$

- **Medidas:**

- $Iq^4 = (I_{esp} + B)q^4$

I = intensidade medida da amostra

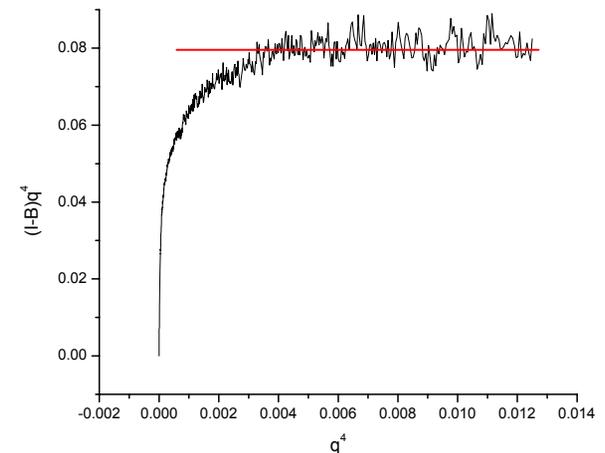
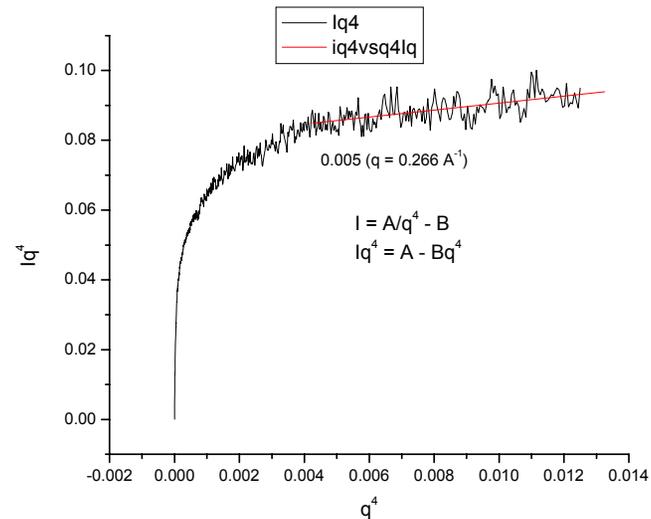
I_{esp} = intensidade esperada com o desconto do "background" B

B = radiação de fundo

- **Invariante Q**

Área sob a curva Iq^2 vs. q

$$Q = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq = 2\pi^2 V (\Delta\rho)^2$$



Raio de Porod

- Constante de Porod: $K_p = 2\pi S(\Delta\rho)^2$
- S = superfície da partícula ou poro constituinte do material
- $S/V = K_p/[2\pi V(\Delta\rho)^2] = K_p \pi / [2\pi^2 V(\Delta\rho)^2] = K_p \pi / Q$

↑
superfície específica

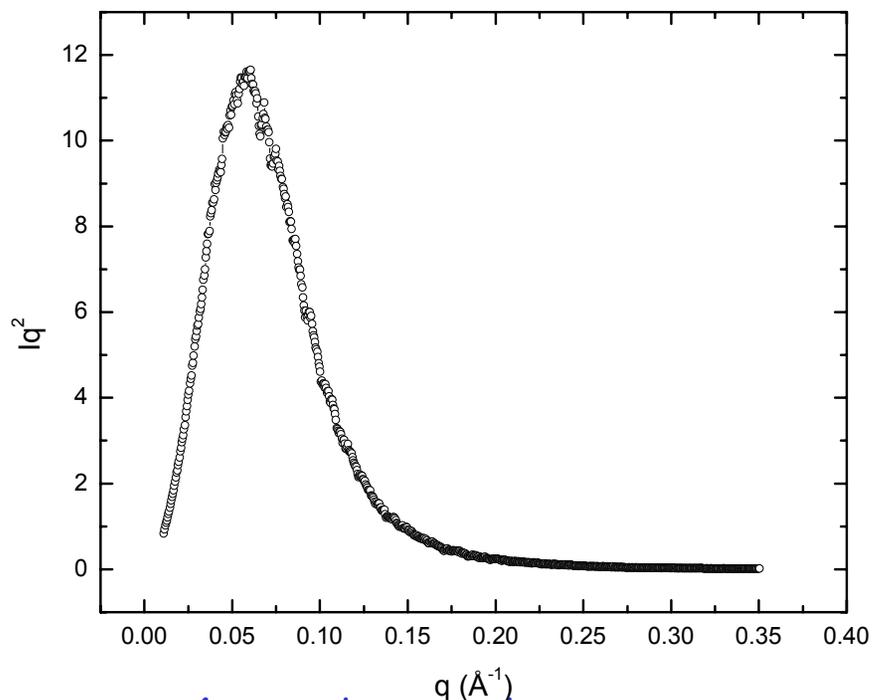
Dada uma partícula de raio R

Área superficial: $4\pi R^2$

Volume da esfera: $4\pi R^3/3$

$V/S = R_p/3 = Q/K_p\pi$

$R_p = 3Q/\pi K_p = \text{Raio de Porod}$



“Os raios de Porod e Guinier devem ser compatíveis, dentro das incertezas experimentais”.

$$R_p = 16,5 \text{ \AA}$$

Mais informações sobre SAXS: <http://web.if.usp.br/cristal/node/9> (NanoStar)