

ANÁLISE ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA POR RAIOS X

Márcia C. A. Fantini

Instituto de Física, Departamento de Física Aplicada
Universidade de São Paulo
Caixa Postal 66318, 05315-970, São Paulo
tel: (011) 3091 6882, fax: (011) 3091 6749
e-mail: mfantini@if.usp.br

Introdução

Em 1996 grandes comemorações ocorreram devido aos 100 anos da descoberta dos raios X. Os raios X, foram assim chamados em 1896 pelo seu descobridor Wilhelm Konrad Roentgen por causa de sua natureza desconhecida. Nos anos que se seguiram a esta descoberta, grandes esforços foram feitos para se determinar a natureza desta radiação. Por volta de 1912, aqueles que advogavam pela natureza ondulatória contavam com uma série de evidências experimentais que suportavam seu ponto de vista. A polarização dos raios X foi demonstrada e observou-se que um feixe de raios X ao atravessar uma fenda fina, sofria um pequeno alargamento, que levava a um comprimento de onda estimado da ordem de 10^{-8} cm, ou seja, 1 Å (Angstrom). Este valor era apenas um pouco menor que estimativas confiáveis de distâncias interatômicas em sólidos, obtidas de densidade, peso molecular e número de Avogadro [1,2].

A possibilidade de se utilizar cristais como grades de difração naturais para os raios X foi sugerida por Max von Laue em 1912, e os experimentos subseqüentes imediatamente provaram que a idéia estava correta. von Laue foi capaz de mostrar que os efeitos observados poderiam ser interpretados como devidos à difração de ondas eletromagnéticas por uma rede tri-dimensional. Assim, a descoberta de von Laue proporcionou provas convincentes tanto para a natureza ondulatória dos raios X como para a estrutura periódica dos cristais, e introduziu os fundamentos de dois campos importantes da pesquisa científica: o estudo dos raios X e o estudo da estrutura cristalina. O aprimoramento da técnicas experimentais, devido aos trabalhos de William Henry Bragg and William Lawrence Bragg, muito contribuíram para o rápido desenvolvimento de ambos os campos, e seus primeiros trabalhos demonstraram claramente as extensões e conseqüências da descoberta fundamental de von Laue [1,2].

Em 1901 o primeiro prêmio Nobel de Física foi concedido a Roentgen pela descoberta dos raios X. Em 1914 von Laue recebeu o prêmio Nobel pela descoberta da difração de raios X em cristais. Em 1915 Bragg, pai e filho, receberam o prêmio Nobel pelos seus estudos na análise da estrutura cristalina mediante o uso de raios X. Posteriormente Barkla e Siegbahn receberam seus prêmios em 1917 e 1924, respectivamente, por suas contribuições à espectroscopia de raios X.

Desde a descoberta dos raios X como ferramenta versátil e não-destrutiva de determinação da estrutura da Matéria Condensada, métodos experimentais cada vez mais sofisticados vêm sendo desenvolvidos no sentido de poder não só melhorar a qualidade dos dados obtidos, como também ampliar o espectro de problemas a serem solucionados. Este é o caso de sistemas amorfos, nos quais a inexistência de ordem estrutural de médio ou longo alcance, impedem a investigação destes sistemas pelas técnicas convencionais de difração de raios X (*X-Ray Diffraction* ou XRD). Sistemas mais ordenados, como é o caso de materiais mono e poli cristalinos, são comumente estudados por difração de raios X, na geometria convencional de varredura θ - 2θ [3,4], muito útil no estudo de amostras espessas e de filmes finos, permitindo análise de caráter composicional e estrutural. Nos casos de sistemas com baixa correlação estrutural, mas que possuem variação de densidade eletrônica da ordem de dezenas a centenas de Angstrom, o espalhamento de raios X a baixo ângulo (*Small Angle X-Ray Scattering* ou SAXS) tem se mostrado uma ferramenta adequada na obtenção de informação de caráter morfológico, ou mesmo estrutural [5]. Com o advento das fontes de radiação síncrotron, em que feixes de raios X intensos, das mais variadas energias, podem ser obtidos com alta colimação e com polarização, foram abertas novas perspectivas no estudo da estrutura da matéria condensada. Um exemplo típico são as espectroscopias de absorção de raios X, XANES e EXAFS (respectivamente, *X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy* e *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) [6].

Neste texto iremos focalizar as técnicas mais comumente disponíveis em laboratórios de Cristalografia que se utilizam de fontes convencionais de raios X, produzidos em tubos selados ou geradores de anodo rotatório, especificamente, a difração de raios X e o espalhamento de raios X a baixo ângulo.

Origem e Produção dos Raios X

Os raios X são produzidos quando elétrons muito rápidos colidem com a matéria. Os fenômenos resultantes da deceleração destes elétrons são muito complexos, e os raios X basicamente resultam de dois tipos gerais de interação dos elétrons com os átomos do material do alvo. Um elétron a alta velocidade pode remover um elétron de caroço de um átomo, portanto, ionizando o átomo em questão. Quando esta camada interna fica ionizada, um elétron de uma camada mais externa pode se deslocar para esta posição vazia, liberando uma energia bem definida na forma de raios X característico (radiação $K\alpha$, $K\beta$, etc.) do átomo envolvido nesta transição eletrônica. A produção de raios X é um fenômeno quântico similar à origem do espectro óptico [3].

Um elétron também pode ser decelerado por um outro processo. Ao invés de colidir com um elétron de uma camada interna do átomo do material do alvo, ele simplesmente perde energia ao passar pelo campo elétrico forte originado pelo núcleo de um átomo. Este também é um processo quântico, o decréscimo em energia ΔE do elétron aparece como um fóton de raios X de frequência ν , dada pela equação de Einstein

$$h\nu = \Delta E \quad (1)$$

na qual h é a constante de Planck. A radiação X produzida desta maneira é independente da natureza dos átomos que estão sendo bombardeados, e aparece como uma banda contínua de comprimentos de onda, cujo valor limite é função da energia máxima de bombardeamento dos elétrons. Um espectro típico de raios X de um alvo de molibdênio é apresentado na Figura 1.

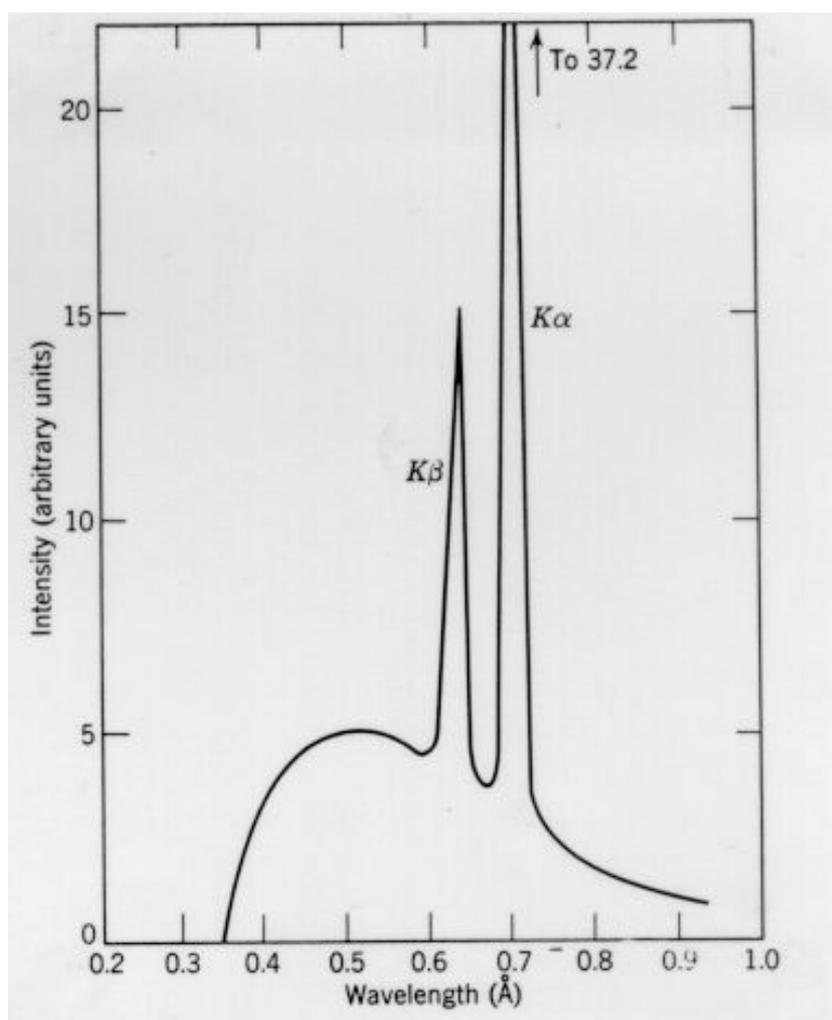


Figura 1. - Espectro de um alvo de Mo, com energia máxima de 35 kV.

Um tubo de raios X comumente comercializado constitui-se numa ampola de vidro selada e a vácuo, onde um filamento metálico é aquecido pela passagem de corrente, liberando elétrons. Estes elétrons são acelerados por uma diferença de potencial, indo atingir o material alvo, ou anodo. Os anodos mais utilizados são de cobre, ferro, molibdênio e outros metais, os quais produzem comprimentos de onda entre aproximadamente 0,5 Å e 2,5 Å. Nestes tubos, potências entre 1 e 2 kW são obtidas.

A maneira mais simples de se aumentar a potência, e portanto, a produção de raios X, é através de um alvo girante. Este tipo de alvo proporciona uma área de feixe maior, pois devido à rotação, o metal exposto aos elétrons fica menos aquecido. Potências de até 18 kW podem ser atingidas em geradores de anodo rotatório. A velocidade de rotação do alvo e seu diâmetro são fatores que determinam a potência do sistema.

O alvo fixo e o rotatório operam com resfriamento por água gelada [3].

Difração de Raios X

A difração de raios X é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética (raios X) e a matéria ordenada. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material analisado, ou seja, da ordem de Angstrom. A incidência dos raios X sobre um átomo provoca o espalhamento de radiação em todas as direções. A interferência construtiva dos raios X espalhados, proveniente de vários átomos, caracteriza a difração. No caso de um cristal, a seqüência ordenada e periódica de átomos, pode ser visualizada como um conjunto de planos, os quais são denominados planos cristalográficos e indexados através dos índices de Miller, hkl [3,4,7]. O espalhamento coerente dos raios X (mesma energia da radiação incidente) por um conjunto de planos cristalinos (hkl) ocorre em um ângulo bem definido, denominado ângulo de Bragg. A condição de difração é estabelecida pela lei de Bragg [3,4]

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \text{sen} \theta_{hkl} \quad (2)$$

onde n é a ordem de difração (normalmente considera-se $n = 1$), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância interplanar e θ_{hkl} é o semi-ângulo de difração medido em relação aos raios X incidentes. Os valores de d_{hkl} para compostos padrão estão tabelados, disponíveis em micro-fichas ou CD-ROM no sistema ICDD(JCPDS) da *International Union of Crystallography*.

A partir da análise do feixe difratado é possível obter informação sobre o arranjo atômico do cristal, ou seja, simetria e distâncias interatômicas que determinam a chamada cela unitária. Esta análise requer o conhecimento das simetrias envolvidas no empacotamento dos átomos que formam o material, ou seja, de sua estrutura cristalina. Existem 6 sistemas de simetria cristalina: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, hexagonal e cúbico, os quais estão listados na Tabela 1.

O objetivo fundamental da análise cristalográfica, utilizando raios X, é a localização exata de todos os átomos num cristal, de forma a poder explicar completamente sua simetria cristalina, sua geometria molecular e outras propriedades cristalológicas. Para isso é importante conhecer todas as possíveis formas de arranjos de pontos (átomos) no espaço, tal que este arranjo seja consistente com a simetria observada de um cristal. A Teoria de Grupos Puntuais trata dos possíveis arranjos de pontos equivalentes em torno de um determinado ponto único no espaço. Ao todo são 32 grupos puntuais. Como resultado desta teoria temos um conjunto de símbolos de simetria que representam uma notação útil na descrição das simetrias de moléculas químicas, e também de cristais únicos. Por outro lado, a Teoria de Grupos Espaciais, publicada em 1891, é fundamental para a compreensão das estruturas cristalinas e o fenômeno de difração de raios X, pois desenvolve as coordenadas de posição para um número ilimitado de arranjos de pontos (átomos) no espaço, ou seja, dos arranjos atômicos em um cristal. Ao todo são 230 grupos espaciais, que se encontram classificados na *International Tables for Crystallography*.

Uma rede espacial pode ser definida como uma distribuição regular e ilimitada de pontos no espaço. Juntando-se os pontos de uma rede espacial, uma série de celas unitárias de lados paralelos é formada, tal que cada uma delas contém uma unidade completa do arranjo cristalino dos átomos em questão. Há várias maneiras de se unir pontos no espaço para formar uma cela unitária, mas o volume de cada cela simples deve ser mantido constante. Uma rede espacial é completamente definida a partir da determinação das distâncias entre pontos vizinhos da rede não equivalentes ao longo das três direções e dos ângulos entre estas direções. Estas distâncias são conhecidas como as

translações primitivas ou unitárias da rede e possuem correlação com os comprimentos a, b e c da cela unitária, ou seja, os chamados parâmetros de rede. Vários pesquisadores estudaram as diferentes possibilidades de arranjos de pontos na forma de paralelepípedo. Dentre estes, foi Bravais que em 1848 demonstrou a existência de 14 conjuntos distintos de redes espaciais. A Figura 2 ilustra as 14 redes de Bravais e a Tabela 2 mostra as fórmulas utilizadas para o cálculo das distâncias interplanares.

Um outro conceito importante, que facilita a interpretação geométrica do fenômeno de difração mas que não tem correspondente significado físico, é o conceito de rede recíproca, desenvolvido por Ewald. Sua importância reside na facilidade com que permite ao pesquisador visualizar os planos cristalinos, suas inclinações e espaçamentos. A partir das translações primitivas a, b e c da rede real e dos ângulos α, β e γ entre estas três direções, constrói-se uma outra rede de pontos imaginários, tal que o ponto hkl da rede recíproca representa o plano (hkl) da rede real e se localiza sobre a reta normal ao plano, que passa pela origem do sistema de coordenadas, e se situa a uma distância ρ da origem, tal que:

$$\rho = k^2/d_{hkl} \quad (3)$$

onde k é uma constante geralmente tomada como igual a 1 ou $k^2 = \lambda$. As translações primitivas da rede recíproca são expressas a partir das constantes da cela unitária da rede real como:

$$a^* = (k^2 bc \operatorname{sen}\alpha)/V \quad (4.a)$$

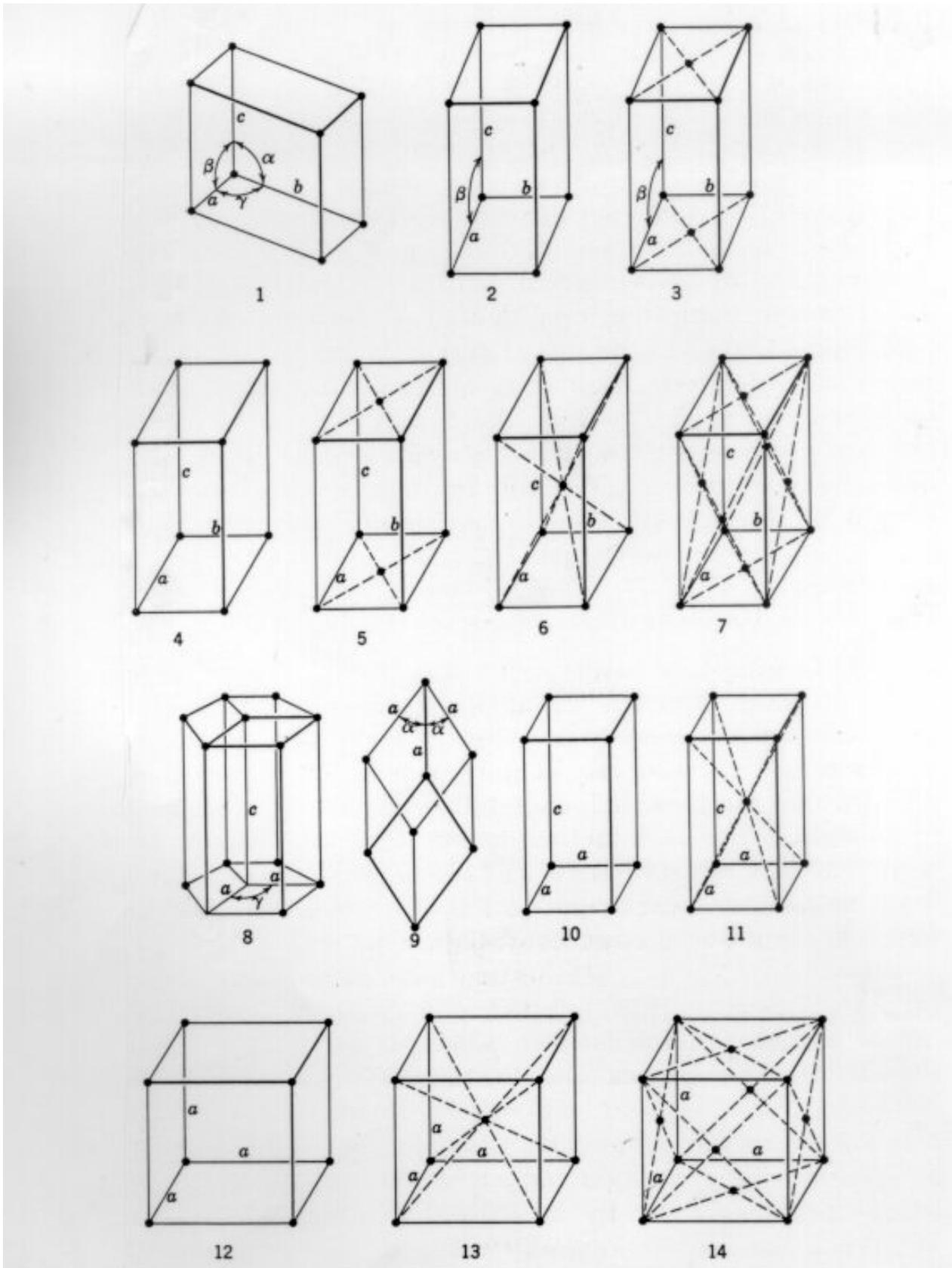
$$b^* = (k^2 ac \operatorname{sen}\beta)/V \quad (4.b)$$

$$c^* = (k^2 ab \operatorname{sen}\gamma)/V \quad (4.c)$$

onde V é o volume da cela unitária.

Tabela 1 - Sistemas de Simetria Cristalina

System	Axial Ratios	Angles between Crystal Axes
Triclinic (anorthic)	$a : b : c$	α, β, γ (generally all $\neq 90^\circ$)
Monoclinic (oblique, monosymmetric)		
(A) 1st setting	$a : b : c$	γ ($\alpha = \beta = 90^\circ$)
(B) 2nd setting	$a : b : c$	β ($\alpha = \gamma = 90^\circ$)
Orthorhombic (rhombic, prismatic)	$a : b : c$	All angles 90°
Tetragonal	$a : c$ ($b = a$)	All angles 90°
Hexagonal		
(A) Hexagonal division		
(1) Hexagonal axes	$a : c$ ($b = a$)	$\gamma = 120^\circ$ ($\alpha = \beta = 90^\circ$)
(2) Orthohexagonal axes	$a : b : c$ ($b = a\sqrt{3}$)	All angles 90°
(B) Trigonal division (rhombohedral)		
(1) Rhombohedral axes	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$
(2) Hexagonal axes	$a : c$ ($b = a$)	$\gamma = 120^\circ$ ($\alpha = \beta = 90^\circ$)
Cubic (regular, isometric)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Unit cells of the 14 space lattices. 1, Triclinic; 2,3, monoclinic; 4,5,6,7, orthorhombic; 8, hexagonal; 9, rhombohedral; 10,11, tetragonal; 12,13,14, cubic.

Figura 2. - As 14 redes de Bravais

Tabela 2 - Fórmulas utilizadas para o cálculo das distâncias interplanares.

Formulas for Calculating Interplanar Spacings d_{hkl}^a			
System	Axial Translations	Axial Angles	d_{hkl}
1. Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}$ (1-27)
2. Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$[(h^2/a^2) + (k^2/a^2) + (l^2/c^2)]^{-1/2}$ (1-28)
3. Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$[(h^2/a^2) + (k^2/b^2) + (l^2/c^2)]^{-1/2}$ (1-29)
4. (A) Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$[(4/3)a^2(h^2 + k^2 + hk) + (l^2/c^2)]^{-1/2}$ (1-30)
(B) Rhombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$	$a \left[\frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{1 + 2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha} \right]^{-1/2}$ (1-31)
5. Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$	$\left[\frac{(h^2/a^2) + (l^2/c^2) - (2hl/ac) \cos \beta}{\sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} \right]^{-1/2}$ (1-32)
6. Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$\left[\frac{\begin{vmatrix} h/a & \cos \gamma & \cos \beta \\ k/b & 1 & \cos \alpha \\ l/c & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & h/a & \cos \beta \\ \cos \gamma & k/b & \cos \alpha \\ \cos \beta & l/c & 1 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} h/a & \cos \gamma & h/a \\ k/b & 1 & k/b \\ l/c & \cos \beta & l/c \end{vmatrix}}{\sin^2 \beta} \right]^{-1/2}$ (1-33)

^aFor simpler expressions involving reciprocal lattice (Section 1-3.7) units see *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. II, Kynoch Press, Birmingham, England, 1959.

No espaço de dois anos após a descoberta da difração de raios X, Darwin produziu muitos artigos nos quais era discutida a intensidade da difração para um cristal perfeito. O fenômeno era tratado como um problema de difração de Fraunhofer em três dimensões e ficou conhecida como teoria cinemática da difração de raios X. Através desta teoria, o espalhamento devido a cada volume elementar do cristal era considerado independente do espalhamento provocado pelos outros volumes elementares, passando pelo cristal sem sofrer espalhamento adicional. Este tratamento forneceu as direções dos feixes difratados, e freqüentemente, suas intensidades com precisão necessária a muitos propósitos. Entretanto, os feixes espalhados dentro do cristal podem sofrer novo espalhamento, se combinado com o feixe primário ou com qualquer outro feixe. Darwin logo percebeu que isto poderia ocorrer e introduziu o espalhamento múltiplo em sua teoria.

Ewald também tratou independentemente o mesmo problema com uma grande abrangência. Sua teoria, chamada de teoria dinâmica, leva em consideração todas as interações entre as ondas dentro do cristal. Os feixes incidente e difratado são coerentemente acoplados dentro do cristal, trocando energia constantemente. Assim, a teoria dinâmica considera o campo eletromagnético total dentro do cristal. Para cristais na forma de pó finamente disperso a mesma expressão para a intensidade é obtida com ambas as teorias. Entretanto, quando se trata da difração que ocorre em cristais grandes e perfeitos, a teoria dinâmica deve ser considerada [1,8].

O fenômeno da difração de raios X por cristais resulta de um processo no qual os raios são espalhados pelos elétrons do átomos que constituem o cristal, sem mudança no comprimento de onda (espalhamento coerente). O feixe difratado é produzido quando certas condições geométricas são satisfeitas, as quais podem ser expressas pela lei de Bragg (Eq.2) ou pelas equações de Laue [1]. O diagrama de difração de um cristal, que compreende as posições e intensidades dos efeitos de difração, é uma característica fundamental da substância servindo não somente para identificá-la rapidamente, mas também para uma completa elucidação de sua estrutura. A análise dos máximos de difração leva imediatamente ao conhecimento do tamanho, forma e orientação da cela unitária. Para localizar a posição dos átomos dentro da cela unitária, as intensidades devem ser medidas e analisadas. A mais importante relação entre as posições dos átomos e as intensidades difratadas é dada pela equação do *fator de estrutura*.

As fórmulas com as quais se calculam as intensidades difratadas se compõem de diferentes fatores, os quais dependem do método de difração utilizado. Estes são conhecidos como: o fator de polarização, o fator de Lorentz, o fator de temperatura, o fator de multiplicidade, o fator de absorção e o fator de estrutura, o qual depende do fator de espalhamento atômico.

Como na expressão das intensidades difratadas é o fator de estrutura que carrega a informação sobre as posições dos átomos na rede, é importante descrever como se calcula este fator.

Somente um número insignificante de substâncias cristalinas conhecidas se constitui de um único tipo de átomo localizado numa rede espacial simples. A outra parte de cristais reais contém mais que um tipo de átomo e/ou têm grupos de átomos, como molécula ou íons complexos, que se repetem periodicamente numa rede de pontos. Este grupo de átomos, que se constitui numa unidade de repetição, constroem através das translações da rede e outras operações de simetria a estrutura cristalina.

Os efeitos da unidade de repetição e do arranjo atômico sobre a intensidade difratada por um plano (*hkl*) são considerados através do fator de estrutura $F(hkl)$ que entra na expressão da intensidade como $|F(hkl)|^2$. A expressão geral para $F(hkl)$ é:

$$F(hkl) = \sum_N (f_N, \Phi_N) \quad (5.a)$$

onde f_N é o fator de espalhamento atômico [3] do N-ésimo tipo de átomo da cela e Φ_N o seu fator de fase com respeito a uma origem pré-determinada. Pode-se escrevê-lo também como:

$$F(hkl) = \sum_N f_N e^{i\Phi_N} \quad (5.b)$$

ou ainda,

$$F(hkl) = \sum_N f_N e^{2\pi i(hx_N + ky_N + lz_N)} \quad (5.c)$$

onde x_N, y_N e z_N são as coordenadas do n-ésimo átomo da cela na forma de frações da dimensão da cela unitária. Em geral, o fator de temperatura é introduzido na equação (5.c) na forma $\exp[-B_N(\sin^2\theta)/\lambda^2]$ para cada termo da somatória [9], onde B_N é o fator de Debye-Waller.

Para o caso específico de medidas efetuadas em difratômetro de pó [3], a expressão para a intensidade é da forma:

$$I(hkl) = M |F(hkl)|^2 [(1 + \cos^2 2\theta_o \cos^2 2\theta)/(1 + \cos^2 2\theta_o)] (\sin^2 \theta \cos \theta)^{-1} A(\theta) \quad (6)$$

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(θ) é o fator de absorção. Por exemplo, quando se utiliza um monocromador de LiF, com reflexão 200, temos $\cos^2 2\theta_o = 0,5$. Na equação (6) $|F(hkl)|^2$ é da forma:

$$|F(hkl)|^2 = \left| \sum_N f_N e^{-i(\frac{B}{\lambda} \sin^2 \theta / \lambda^2)} e^{2\pi i (h x_N + k y_N + l z_N)} \right| \quad (7)$$

Uma informação importante quando se trata de medidas em amostras finas, é a determinação do limite de profundidade de penetração dos raios X na amostra (t), o qual pode ser obtido a partir da expressão:

$$t = 3,2 (1/\rho') \sin \theta / (\mu/\rho) \quad (8)$$

onde ρ' é a densidade da amostra, ρ é a densidade do material sólido, μ é o coeficiente de absorção linear e θ é o ângulo de medida.

Outro parâmetro importante que pode ser determinado em amostras texturizadas é a orientação preferencial (p) de um dado conjunto de planos (hkl):

$$p = \frac{\sum I(hkl)}{\sum I(h'k'l')} \quad (9)$$

onde I(hkl) é, por exemplo, a intensidade integrada das reflexões (111), (222),... e I(h'k'l') é a intensidade integrada de todas as reflexões apresentadas pela amostra. O valor de p deve ser comparado com o de uma amostra padrão não-orientada.

O tamanho médio de cristalitos também pode ser determinado de medidas de difração de raios X. A informação sobre o tamanho médio de cristalitos numa dada direção cristalográfica (hkl), D(hkl), pode ser obtida da largura a meia altura do pico de difração, descontando-se a radiação de fundo. Para a obtenção do alargamento da reflexão devido ao tamanho finito do cristalito, é necessário desconvoluir o alargamento obtido da medida experimental, do alargamento instrumental causado pela divergência do feixe, fendas, etc. Outro fator que deve ser descontado nesta análise, é a não-monocromaticidade da radiação. Por exemplo, utiliza-se a correção de Rachinger para eliminar a contribuição da linha $K\alpha_2$ [3]. O alargamento instrumental pode ser determinado a partir da análise de uma ou mais reflexões de uma amostra padrão com tamanho de cristalito maior que 1 μm. Neste caso, o alargamento da reflexão devido ao tamanho de grão é desprezível frente ao alargamento instrumental. Supondo que a convolução entre o alargamento causado pelo tamanho de grão e pelo instrumento de medida é uma função gaussiana, temos:

$$B^2 = \beta^2 + b^2 \quad (10)$$

onde B é a largura da reflexão medida da amostra, b é a largura a meia altura da reflexão medida do padrão e β é o alargamento causado pelo efeito de tamanho de grão. O tamanho de cristalito numa dada direção (hkl) pode ser determinado pela equação de Scherrer [3,4]:

$$D_{(hkl)} = 0,89 \lambda / (\beta_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)}) \quad (11)$$

Detalhes de montagens experimentais comumente utilizadas na difração de raios X podem ser encontrados nas referências [3,4,7-9].

A seguir será apresentada a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo.

$$\mathcal{E}_y = \frac{e^2 E_{oy}}{mc^2 R} \text{sen}(2\pi\nu t) \cos\phi = E_y \text{sen}(2\pi\nu t). \quad (15)$$

Raciocínio similar, aplicado à E_{oz} , nos conduz à:

$$E_z = \frac{e^2 E_{oz}}{mc^2 R}. \quad (16)$$

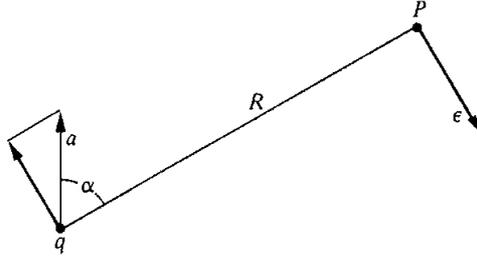


Figura 4. - Campo elétrico ϵ , produzido por uma carga q com aceleração a , segundo a teoria eletromagnética clássica¹¹.

Temos, então, que a amplitude resultante E no ponto de observação é:

$$E^2 = E_z^2 + E_y^2 = \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} (E_{oz}^2 + E_{oy}^2 \cos^2 \phi). \quad (17)$$

Sabemos que o quadrado do módulo do campo elétrico numa determinada direção é igual à soma do quadrado de suas componentes. Fazendo a média sobre todas as direções desta expressão, temos que:

$$\langle E_{oy}^2 \rangle + \langle E_{oz}^2 \rangle = \langle E_o^2 \rangle. \quad (18)$$

Como as direções y e z são equivalentes,

$$\langle E_{oy}^2 \rangle = \langle E_{oz}^2 \rangle = \frac{\langle E_o^2 \rangle}{2}, \text{ e} \quad (19)$$

$$I = \frac{I_o e^4}{m^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 \phi}{2} \right), \quad (20)$$

onde,

$$I_o = \frac{c}{8\pi} \langle E^2 \rangle. \quad (21)$$

A equação (20) é chamada de equação do espalhamento Thomson, e o fator $(1 + \cos\phi)/2$ é conhecido como fator de polarização do feixe primário não polarizado.

Espalhamento por Centros Múltiplos

O valor instantâneo do campo elétrico em P devido a cada uma das ondas espalhadas, de acordo com o esquema apresentado na Figura 5, é:

$$\varepsilon_n = E_n \text{sen}(2\pi\nu t - \phi_n), \quad \phi_n = 2\pi X_n / \lambda \quad (22)$$

$$\varepsilon = \Sigma E_n \text{sen}(2\pi\nu t - \phi_n). \quad (23)$$

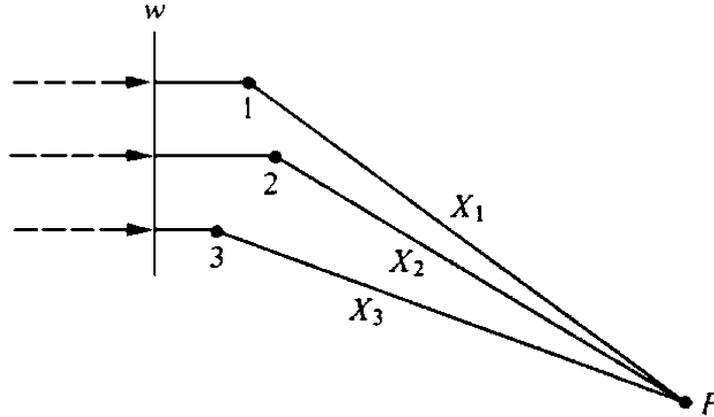


Fig. 5. - Espalhamento de um plano de feixes primários paralelos por vários centros. Os comprimentos X_n são as distâncias totais da frente de onda W até o ponto de observação P¹¹.

Devido ao fato da equação (23) ser uma soma de ondas com uma mesma frequência, temos:

$$\varepsilon = E \text{sen}(2\pi\nu t - \phi) \quad (24)$$

Substituindo a expressão para o campo elétrico em P por sua representação complexa, mais genérica, temos:

$$\varepsilon = E e^{i(2\pi\nu t - \phi)} \quad (25)$$

Como a quantidade observável é a intensidade (equação 21), é necessário calcular o quadrado da amplitude, E^2 , o que é feito multiplicando-se a equação (25) pelo seu complexo conjugado. O mesmo cálculo é feito, separadamente, para cada feixe espalhado.

Espalhamento por um Átomo

Consideremos o espalhamento clássico devido a um grupo de elétrons confinado num pequeno volume, sendo o feixe primário polarizado na direção normal ao plano da Figura 6, de amplitude E_o . Suponhamos, então, que os elétrons estejam aglomerados em torno da origem.

De acordo com a Figura 6, vemos que o valor instantâneo do campo elétrico associado ao feixe primário agindo sobre o elétron n é:

$$\varepsilon_{on} = E_{on} \text{sen}(2\pi\nu t - 2\pi X_{1n} / \lambda) \quad (26)$$

Temos, então, no ponto P:

$$\varepsilon_n = \frac{E_o e^2}{m c^2 X_{2n}} \text{sen} \left[2\pi\nu t - 2\pi (X_{1n} + X_{2n}) / \lambda \right] \quad (27)$$

Considerando a distância entre a origem (O) e o ponto de observação (P) muito grande comparada a $|r_n|$, podemos fazer as seguintes aproximações:

$$X_{2n} \rightarrow R \quad (28)$$

$$X_{1n} + X_{2n} \rightarrow \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{s}_o + R - \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{s} = R - (\mathbf{s} - \mathbf{s}_o) \cdot \mathbf{r}_n. \quad (29)$$

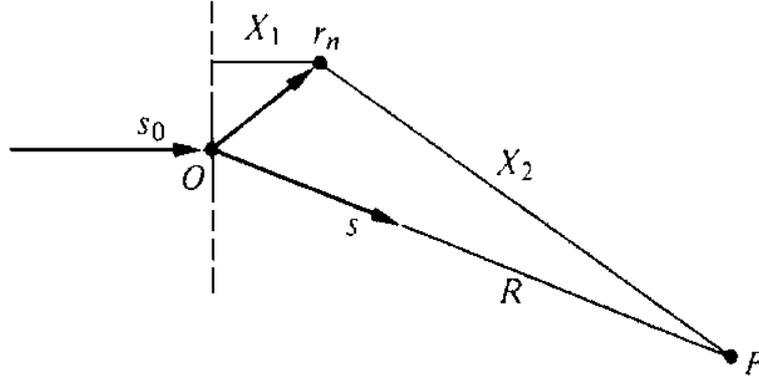


Fig. 6. - Espalhamento devido a um grupo de elétrons, cada um em sua respectiva posição \mathbf{r}_n . Os vetores unitários \mathbf{s}_o e \mathbf{s} correspondem às direções do feixe primário e do feixe espalhado no ponto P, respectivamente¹¹.

Em termos da representação complexa, obtemos:

$$\varepsilon_n = \frac{E_o e^2}{mc^2 R} e^{2\pi i[\nu t - R/\lambda]} \sum_n e^{(2\pi i/\lambda)(\mathbf{s} - \mathbf{s}_o) \cdot \mathbf{r}_n}. \quad (30)$$

Para calcularmos o espalhamento não modificado (elástico) devido a um único átomo, consideramos cada elétron difuso numa nuvem de carga negativa, caracterizada por uma densidade ρ , sendo esta densidade normalizada tal que:

$$\int \rho \, dV = 1. \quad (31)$$

A amplitude do espalhamento elástico provocado por um elemento de carga dq é igual a ρdV vezes a amplitude clássica de espalhamento por um único elétron, de forma que:

$$\varepsilon_n = \frac{E_o e^2}{mc^2 R} e^{2\pi i[\nu t - R/\lambda]} \int e^{(2\pi i/\lambda)(\mathbf{s} - \mathbf{s}_o) \cdot \mathbf{r}} \rho dV \quad (32)$$

para cada elétron, onde

$$f_e = \int e^{(2\pi i/\lambda)(\mathbf{s} - \mathbf{s}_o) \cdot \mathbf{r}} \rho dV \quad (33)$$

é o fator de espalhamento por elétron.

Considerando simetria esférica para a distribuição de carga eletrônica, $\rho = \rho(r)$, e tomando a origem no centro do átomo, temos que:

$$(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r} = 2 r \sin\theta \cos\phi \quad (34)$$

É comum encontrar o vetor $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)$ associado ao vetor de espalhamento \mathbf{q} dado por:

$$\mathbf{q} = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \quad \text{com} \quad q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}, \quad (35)$$

Desta forma, a integral por todo o espaço, transforma-se em:

$$f_e = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin qr}{qr} dr. \quad (36)$$

Para um átomo contendo mais de um elétron, temos:

$$f = \sum_n f_{en} = \sum_n \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_n(r) \frac{\sin qr}{qr} dr, \quad (37)$$

onde f é o *fator de espalhamento atômico*.

Sendo Z o número de elétrons existentes no átomo,

$$Z = \sum_n \int \rho_n(\mathbf{r}) dV, \quad (38)$$

que, para o caso de densidade eletrônica com simetria esférica, torna-se

$$Z = \sum_n \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_n(r) dr, \quad (39)$$

Portanto, f se aproxima de Z para pequenos valores de $(\sin\theta)/\lambda$.

Espalhamento Devido a um Objeto Qualquer

As equações acima deduzidas não são válidas apenas para átomos, mas para qualquer objeto com densidade eletrônica conhecida, desde que as aproximações feitas anteriormente sejam também válidas para este objeto.

Por exemplo, a equação (33) é também válida para o cálculo da amplitude de espalhamento de qualquer objeto espalhador, desde que saibamos qual sua distribuição eletrônica. Para exemplificarmos melhor, consideremos a equação (37) que é o caso particular da equação (33) para densidade eletrônica com simetria esférica, onde $\rho(r)$ é agora a densidade eletrônica do objeto.

Suponhamos um objeto espalhador esférico, de raio R e densidade eletrônica constante, tal que:

$$\rho(r)\varphi(r) = \begin{cases} \rho, & r \leq R \\ 0, & r > R \end{cases}, \quad (40)$$

onde $\varphi(r)$ é o fator de forma da partícula (1 internamente e 0 externamente à partícula). Fazendo uma integração por partes da equação (37), chegamos à solução para a amplitude de espalhamento normalizada devido a espalhadores esféricos, dada por:

$$\Phi(qR) = \frac{3}{(qR)^3} [\sin(qR) - (qR) \cos(qR)], \quad (41)$$

ou seja, $\Phi(0) = 1$.

Independente de considerarmos átomos isolados, como num gás, ou espalhadores esféricos também isolados, para que não hajam efeitos de interferência, a intensidade de espalhamento é proporcional ao quadrado da amplitude de espalhamento, ou, fator de estrutura atômico.

Considerando um meio contínuo infinito, ou seja, uma esfera com $R \rightarrow \infty$, neste limite $\Phi(qR) = \delta(0)$. Este resultado implica que não existe espalhamento para um meio infinito de densidade eletrônica constante. Portanto, é necessário haver uma diferença de densidade eletrônica num meio heterogêneo para que ocorra espalhamento.

No caso de partículas num meio de densidade eletrônica não nula ρ_0 , o dado relevante é a diferença de densidade eletrônica entre partícula e meio $\Delta\rho = \rho - \rho_0$, ou contraste. Como a intensidade depende do quadrado da amplitude de espalhamento, não é possível, a priori, identificar o sinal do contraste, mas apenas seu módulo.

Espalhamento Devido a Partículas Dispersas num Meio Uniforme

A representação de uma amostra como sendo formada por “partículas” dispersas num meio uniforme (matriz) é muito útil na descrição de medidas de SAXS, uma vez que as “partículas” podem ser consideradas heterogeneidades de densidades eletrônicas diferentes da matriz.

Sistemas Monodispersos e Polidispersos

Se num sistema qualquer todas as partículas existentes são idênticas (em forma, tamanho e composição), dizemos que este meio é monodisperso. Os sistemas onde existem partículas de formas, tamanhos e/ou composições diferentes são chamados de sistemas polidispersos.

Para um sistema polidisperso de esferas de n tamanhos diferentes, temos que a intensidade espalhada é:

$$I(q) = \sum_n \Phi^2(qR_n) D(R_n), \quad (42)$$

onde $D(R_n) = (4/3)\pi R_n^3 N(R_n)$ é a chamada função distribuição de volume, e $N(R_n)$ é o número de partículas com raio R_n .

Para uma distribuição contínua de tamanho de partículas de raio r , temos, então:

$$I(q) = \int_0^{\infty} \Phi^2(qr) D(r) dr, \quad (43)$$

onde, agora, $D(r) = (4/3)\pi r^3 N(r)$ é uma função contínua.

Para um sistema polidisperso isotrópico (partículas aleatoriamente orientadas), com partículas de mesma forma, a simetria é esférica. Neste caso é possível calcular a intensidade espalhada a partir de uma média em todas as direções:

$$\langle \Phi^2(q, r) \rangle = i_0(q, r) \quad (44)$$

$$I(q) = \int_0^{\infty} i_0(q, r) D(r) dr \quad (45)$$

Desta forma vemos que para o caso de sistemas monodispersos é possível obter informações a respeito da partícula por meio da curva de espalhamento e para sistemas polidispersos

podemos obter a função $D(r)$, a qual contém informações a respeito de todo o conjunto de espalhadores.

Espalhamento Devido a um Meio Qualquer

De acordo com a equação (33) a amplitude de espalhamento é dada por

$$A(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (46)$$

A expressão (46) é uma transformada de Fourier tridimensional de $\rho(\mathbf{r})$. A intensidade espalhada é dada pelo módulo ao quadrado da amplitude, ou seja:

$$I(\mathbf{q}) = |A(\mathbf{q})|^2 = V \iiint p(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r} , \quad (47)$$

onde

$$p(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \iiint \rho(\mathbf{r}_0) \rho(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}) d\mathbf{r}_0 = \langle \rho(\mathbf{r}_0) \rho(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}) \rangle \quad (48)$$

é a função de auto-correlação. Esta função expressa a correlação entre as densidades medidas em quaisquer dois pontos separados por um vetor \mathbf{r} , sendo a média feita sobre todo o volume irradiado V .

Consideraremos, daqui em diante, que nossa amostra satisfaz ao seguinte conjunto de hipóteses:

1. a amostra é estatisticamente isotrópica quando tomada uma média sobre seu volume. Isto implica em $p(\mathbf{r}) = p(r)$.
2. não existe ordem de longo alcance, tal que $p(r)_{\infty} = \langle \rho \rangle^2$.
3. a amostra é formada por dois meios separados por uma interface bem definida; cada uma delas caracterizada por uma densidade eletrônica constante ρ_i e uma fração de volume φ_i , tal que a densidade média da amostra é $\langle \rho \rangle = \rho_1 \varphi_1 + \rho_2 \varphi_2$, com $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$.

Consideraremos como importante a flutuação da densidade eletrônica η com respeito à densidade eletrônica média $\langle \rho \rangle$, sendo que η pode tomar qualquer dos dois valores possíveis, $\eta_i = \rho_i - \langle \rho \rangle$.

Definindo a **função de correlação**, $\gamma(r)$, como representativa das correlações entre flutuações de densidade eletrônica, tal que:

$$\gamma(\mathbf{r}) = \langle \eta(\mathbf{r}_0) \eta(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}) \rangle = p(\mathbf{r}) - \langle \rho \rangle^2 \quad (49)$$

Vemos que este tratamento não acarreta mudança no espalhamento, pois a soma de um meio cuja densidade eletrônica é constante não produz qualquer espalhamento. Com estas definições, chegamos à seguinte equação:

$$\frac{I(q)}{V} = \iiint \gamma(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (50)$$

Assumindo simetria esférica na matriz, temos que:

$$\frac{I(q)}{V} = 4\pi \int_0^{\infty} r^2 \gamma(r) \frac{\text{sen}qr}{qr} dr \quad (51)$$

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2 V} \int_0^{\infty} q^2 I(q) \frac{\text{sen}qr}{qr} dq$$

Uma forma de entendermos fisicamente o significado de função de correlação é imaginar que deixemos cair, ao acaso, um bastão de comprimento r sobre uma imagem bidimensional da amostra (Figura 7) e que contemos quantas vezes ambas as extremidades do bastão estejam no meio 1 ou no meio 2, ou cada extremidade em um dos meios. Definimos as probabilidades associadas como sendo P_{11} , P_{22} e P_{12} , respectivamente. Se os dois meios estão distribuídos de uma forma totalmente aleatória, então:

$$P_{11} = \varphi_1^2, \quad P_{22} = \varphi_2^2, \quad P_{12} = P_{21} = \varphi_1\varphi_2 \quad (52)$$

Se existe uma correlação na distribuição dos dois meios, poderemos ter algum desvio destas probabilidades que pode ser descrito por uma função $\gamma_0(r)$, a função característica, tal que:

$$\begin{aligned} P_{11}(r) &= \varphi_1^2 + \gamma_0(r) \varphi_1\varphi_2 \\ P_{22}(r) &= \varphi_2^2 + \gamma_0(r) \varphi_1\varphi_2 \\ P_{12}(r) &= P_{21}(r) = \varphi_1\varphi_2(1 - \gamma_0(r)) \end{aligned} \quad (53)$$

Se $\gamma_0(r) = 0$, então, pontos separados por r não são correlacionados; se $\gamma_0(r) > 0$, eles tendem a estar mais a esta distância do que no caso de serem distribuídos aleatoriamente; se $\gamma_0(r) < 0$, eles tendem a estar menos a esta distância do que no caso da distribuição aleatória; se $\gamma_0(r) = 1$, ambos os pontos estão na mesma região; para $r = 0$, este é evidentemente o caso. Utilizando estas definições no cálculo de $p(\mathbf{r})$, encontramos que:

$$p(\mathbf{r}) = \Sigma P_{ij} \rho_i \rho_j V, \quad (54)$$

Conseqüentemente,

$$\gamma(r) = \varphi_1\varphi_2(\rho_1 - \rho_2)^2 \gamma_0(r) \quad (55)$$

independentemente da topologia ou geometria da amostra.



Figura 7. - Representação de um arranjo bicontínuo aleatório.

O Invariante

Se fizermos $r \rightarrow 0$ em algumas das equações obtidas no ítem anterior, encontraremos uma relação entre os parâmetros que definem a amostra e a intensidade espalhada:

$$2\pi^2 \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 = \frac{1}{V} \int_0^\infty q^2 I(q) dq = \frac{Q}{V} \quad (56)$$

A quantidade Q é dita invariante, devido ao fato de ser independente dos detalhes da estrutura: uma amostra contendo esferas isoladas do meio 1 no meio 2 exibirá um padrão de espalhamento totalmente diferente daquele mostrado pelo **arranjo bicontínuo aleatório** dos meios 1 e 2, mas ambas terão o mesmo invariante se ρ_1 , ρ_2 , φ_1 e φ_2 forem os mesmos.

Se $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2$ é conhecido, o invariante nos dá uma idéia do volume total dos espalhadores na amostra.

No caso especial de partículas isoladas, a equação (56) torna-se:

$$\frac{1}{V} \int q^2 I(q) dq = 2\pi^2 \varphi (\Delta\rho)^2, \quad (57)$$

Neste caso, o invariante nos dá diretamente o volume total φV das partículas espalhadoras no volume irradiado V .

Todavia, uma determinação precisa de Q requer dados numa faixa adequada de valores de q , onde sejam considerados todos os espalhamentos que caracterizam a estrutura da amostra. A precisão experimental pode algumas vezes ser um problema sério, particularmente para grandes valores de q , onde a intensidade espalhada é normalmente baixa.

O Limite de Porod

Suponhamos agora que queremos observar correlações entre distâncias r que sejam muito menores que os comprimentos típicos na amostra (tamanho, distância), que chamaremos D , então $r \ll D$. Se deixamos cair um bastão como feito anteriormente, a maioria deles teria ambas as extremidades na mesma fase e apenas alguns corresponderiam aos que conseguem atravessar uma interface, tendo estes então um peso $\Delta\rho$. Além disso, estas distâncias contribuirão para a intensidade espalhada apenas em grandes valores de q ($q \gg D^{-1}$). Logo, dados nesta região apenas contêm informações sobre as características da interface.

Cálculos exatos mostram que a área de superfície por unidade de volume S/V está relacionada à intensidade espalhada por⁵:

$$\frac{S}{V} = \frac{1}{2\pi(\Delta\rho)^2 V} \lim_{q \rightarrow \infty} q^4 I(q) \quad (58)$$

ou, usando o invariante para eliminar constantes de escala,

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi\varphi_1\varphi_2}{Q} \lim_{q \rightarrow \infty} q^4 I(q). \quad (59)$$

Esta lei é válida para todas as distâncias nas quais a interface é bem definida (passagem abrupta de um meio ao outro). Evidentemente esta hipótese deixa de ser verdadeira para distâncias menores que um determinado valor da ordem da espessura interfacial.

Partículas Isoladas: Região de Guinier

Na região onde $qR \ll 1$, se R é o raio da partícula, A. Guinier⁵ mostrou que a intensidade espalhada na vizinhança do feixe direto está relacionada com o raio de giro da partícula, R_g , segundo a aproximação conhecida por lei de Guinier:

$$I(q) \cong I_0 \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (60)$$

onde R_g é o raio de giro, análogo ao raio de giração, para uma distribuição de massa, da mecânica.

Para um sistema monodisperso, onde a integral é sobre o volume da partícula, R_g é dado por:

$$R_g^2 = \frac{\int_V r^2 dq}{\int_V dq} = \frac{\int_V r^2 \rho(\mathbf{r}) dV}{\int_V \rho(\mathbf{r}) dV} \quad (61)$$

Para um sistema polidisperso de partículas, com relação ao parâmetro r , onde $n(r)$ é o número de elétrons por partícula e $R(r)$ é o raio de giro da partícula, presente em proporção $N(r)$ no meio em estudo, R_g é dado por:

$$R_g^2 = \frac{\int N(r)n(r)^2 R^2(r) dr}{\int N(r)n(r)^2 dr} \quad (62)$$

Temos então da equação (60), que um gráfico de $\ln I(q) \times q^2$ mostra-se linear se a lei de Guinier é válida, e R_g é obtido da inclinação da reta. No caso de um sistema monodisperso de partículas esféricas

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R^2, \quad (63)$$

onde R é o raio da partícula, enquanto que para um sistema polidisperso, também de partículas esféricas

$$R_g^2 = \frac{3}{5} \frac{\int N(r)r^8 dr}{\int N(r)r^6 dr}. \quad (64)$$

A aplicabilidade da lei de Guinier se sustenta sobre algumas aproximações. A principal é que ela é estritamente válida na faixa onde $qR_g < 1$, o que requer a coleta de dados em ângulos muito pequenos ($\theta \leq 0,1^\circ$), considerando comprimentos de onda da ordem de 1 Å e que não haja interação entre as partículas. Esta última necessidade é muitas vezes difícil de ser satisfeita se a amostra não pode ser diluída e a intensidade extrapolada para concentração zero.

A análise de sistemas polidispersos não é simples. Nesse caso, procura-se calcular a função distribuição de volume das partículas, $D(R)$. Para efetuar estes cálculos, a partir da intensidade experimental, é necessário calcular a transformada inversa da equação (43). Devido à complexidade computacional dessa inversão, pois a intensidade experimental é medida apenas em parte do espaço recíproco (espaço de q), além da estatística pobre de $I(q)$ para $q \rightarrow \infty$, foram desenvolvidos pacotes computacionais que efetuam esses cálculos. Entre eles, os mais conhecidos são os programas de Glatter (ITR¹⁵) e Svergun (GNOM¹⁶).

Parte Experimental

A Figura 8 apresenta um arranjo experimental típico de SAXS.

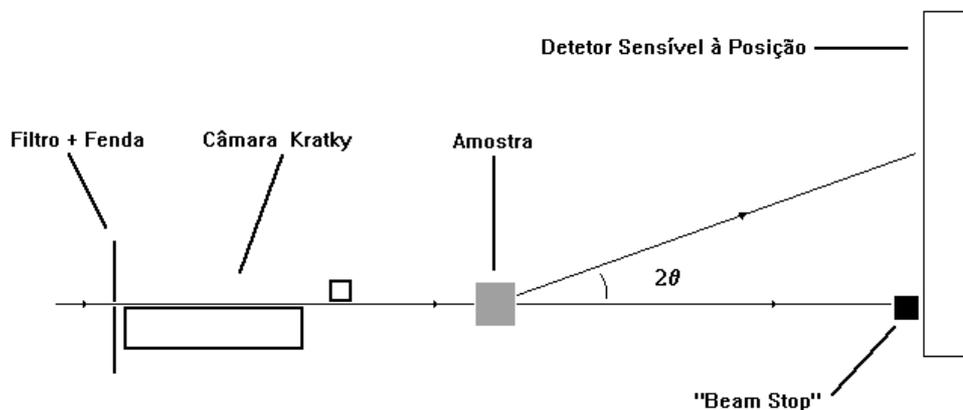


Fig. 8. - Arranjo experimental utilizado na técnica de SAXS com fonte de radiação convencional.

Referências

1. W. H. Zachariasen, *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*, Dover Publ., Inc., New York, reprinted in 1994.
2. R. Eisberg and R. Resnick, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*, John Wiley & Sons, New York, 1974.
3. H.P. Klug and L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd. ed., Wiley-Interscience, New York, 1974.
4. B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Massachusetts, 1956.
5. A. Guinier e G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley and Sons, 1955.
6. B.K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Inorganic Chemical Concepts 9, Springer-Verlag, 1986.
7. P.A. Suzuki, *Contribuições da Difração de Raios X ao Estudo de Compostos Bi-Sr-Co-O e de Fitas Supercondutoras a Base de Bismuto*, Tese de Mestrado, Instituto de Física da USP, 1992.
8. M.C.A. Fantini, *Estudo das Propriedades Ópticas, Elétricas e Estruturais de Filmes Vaporizados de SnO₂:F*, Tese de Doutorado, IFGW/UNICAMP, 1985.
9. E.W. Nuffield, *X-Ray Diffraction Methods*, John Wiley and Sons, 1966.
10. R. J. Prado, *Propriedades Químicas e Morfológicas de Filmes Hidrogenados de Carbetto de Silício Amorfo*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da USP, 1997.
11. B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover, 1990.
12. A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Dover, 1994, Cap. 10.
13. L.A. Feigin e D.I. Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray Scattering*, Plenum Press, 1987.
14. G. Kellerman, *Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Instrumentação para Determinação de Intensidade de SAXS em Escala Absoluta*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da USP, 1996.
15. O. Glatter, *J. Appl. Cryst.* **10**, 415 (1977).
16. D.I. Svergun, *J. Appl. Cryst.* **25**, 495 (1992).