

DIFRAÇÃO E REDE RECÍPROCA

(Fonte: Kittel, Física do estado Sólido, pg. 23 e Ibach, Luth Solid State Physics)

Uma imagem direta das superfícies atômicas é possível usando microscópios eletrônicos de alta resolução, microscópios de tunelamento e microscópio de campo iônico. Todas estas técnicas podem dar figuras somente da superfície do material, não do interior do material. Assim, quando se quer determinar uma estrutura não conhecida, ou fazer medidas dos parâmetros de rede com precisão é necessário realizar experimentos de difração. O grande conteúdo de informações dos experimentos se deve ao fato que a difração é extremamente sensível a natureza periódica das estruturas sólidas dos átomos. Os experimentos de microscopia podem dar informações sobre defeitos, deslocamentos, degraus, interfaces e a própria superfície.

Nos experimentos de difração são utilizados raios X, elétrons, nêutrons e átomos (ver figura abaixo). Estas diversidade tem a ver com respeito as interações elásticas e inelásticas com o sólido. Os nêutrons difratam nos núcleos, enquanto que os raios X e os elétrons são difratados pelas camadas dos elétrons. Nêutrons são particularmente interessantes pois podem dar informações sobre a estrutura magnética.

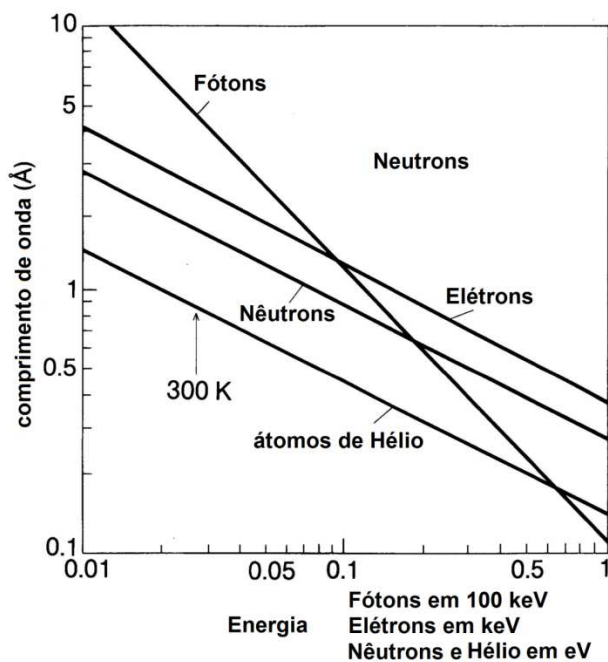


Figura: Relação energia e comprimento de onda.

Para calcular a energia de um fóton, usa-se a relação de Planck $E = h\nu$

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

onde $h = 4,135 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$

Para calcular a energia de um partícula, usa-se a relação de de Broglie $\lambda = h/p$

$$E = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} \rightarrow \frac{1}{2} \frac{h^2}{m\lambda^2}$$

onde $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

Como vemos, um cristal é invariante em relação a qualquer translação na forma

$$\vec{T} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3$$

onde \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são os eixos do cristal.

A densidade de elétrons, $n(\vec{r})$, obedece a relação a relação da forma

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r}) \quad (1)$$

Tal periodicidade é ideal para uma análise de Fourier. Semelhante a uma série de Fourier, a transformada de Fourier discreta de uma sequência periódica, $x_N[n]$, com o período N , torna-se uma função de Dirac, modulada por uma sequência de coeficientes complexos:

$$\begin{aligned} X(k) &= \sum_N x_N \exp(-i2\pi kn/N) \\ &= \sum_N x_N [\cos(2\pi kn/N) - \text{sen}(2\pi kn/N)] \end{aligned}$$

Em uma função periódica unidimensional a densidade de elétrons $n(x)$, cuja o período é a na direção x , temos

$$n(x) = n_o + \sum_{p>0} [C_p \cos(2\pi px/a) + S_p \text{sen}(2\pi px/a)]$$

C_p e S_p são constantes reais coeficientes de Fourier e p é inteiro positivo. Para provar a periodicidade (1),

$$\begin{aligned} n(x+a) &= n_o + \sum_{p>0} [C_p \cos(2\pi p(x+a)/a) + S_p \text{sen}(2\pi p(x+a)/a)] \\ &= n_o + \sum_{p>0} [C_p \cos(2\pi px/a + 2\pi p) + S_p \text{sen}(2\pi px/a + 2\pi p)] \\ &= n_o + \sum_{p>0} [C_p \cos(2\pi px/a) + S_p \text{sen}(2\pi px/a)] = n(x) \end{aligned}$$

onde $2\pi px/a = g_p$ é um ponto da rede recíproca do cristal. Em uma dimensão, estes pontos estão sobre uma reta. Os pontos da rede recíproca mostram quais são os termos permitidos da série de Fourier.

De forma compacta podemos escrever

$$n(x) = \sum_p n_p \exp(i2\pi p x/a) \quad (2)$$

Onde agora o somatório compreende valores negativos, positivo e nulo de p . n_p são agora números complexos. Assim para que $n(x)$ seja real, é preciso que

$$n_{-p}^* = n_p \quad (3)$$

Isto é, n_{-p}^* é o complexo conjugado de n_{-p}

A soma dos termos p e $-p$ em (2) é real se (3) for satisfeita. A soma é dada por

$$\begin{aligned} n_p(\cos(g_p) + i \sin(g_p)) + n_{-p}(\cos(g_p) - i \sin(g_p)) = \\ (n_p + n_{-p}) \cos(g_p) + i(n_p - n_{-p}) \sin(g_p) \end{aligned}$$

Satisfazendo (3), temos

$$2\text{Re}(n_p) \cos(g_p) - \text{Im}(n_p) \sin(g_p)$$

Onde $\text{Re}(n_p)$ e $\text{Im}(n_p)$ são a parte real e a parte imaginária de n_p . Assim a densidade de elétrons $n(x)$ é um número real.

A extensão da análise de Fourier e as funções periódicas tridimensionais $n(\vec{r})$ é escrita como

$$n(\vec{r}) = \sum_G n_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (4)$$

Vetores da rede recíproca.

Temos agora que determinar os vetores \vec{G} da equação (4), que podem ser determinados por:

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{g}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{g}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$

Como definimos anteriormente onde \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são vetores primitivos da rede cristalina e onde \vec{g}_1 , \vec{g}_2 e \vec{g}_3 são vetores primitivos da rede recíproca. Cada um dos vetores da rede recíproca é perpendicular aos vetores a dois eixos da rede cristalina, assim

$$\vec{g}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

onde $\delta_{ij} = 1$ para $i = j$ e $\delta_{ij} = 0$ para $i \neq j$.

Finalmente, os pontos da rede recíproca são dadas pelo conjunto de vetores

$$\vec{G} = v_1 \vec{g}_1 + v_2 \vec{g}_2 + v_3 \vec{g}_3$$

Como discutimos anteriormente, a densidade de elétrons, $n(\vec{r})$, obedece a relação da forma $n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r})$ equação (1). O vetor da rede recíproca também deve obedecer, assim

$$\begin{aligned} n(\vec{r} + \vec{T}) &= \sum_G n_G \exp(i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{T})) \\ &= \sum_G n_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{T}) = n(\vec{r}) \end{aligned}$$

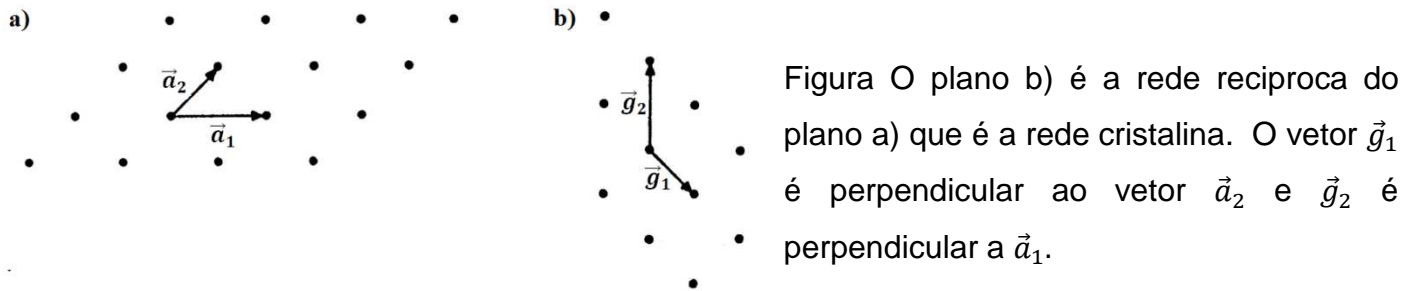
Que pode ser comprovado resolvendo

$$\begin{aligned}\vec{G} \cdot \vec{T} &= (v_1 \vec{g}_1 + v_2 \vec{g}_2 + v_3 \vec{g}_3) \cdot (u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3) \\ &= 2\pi(v_1 u_1 + v_2 u_2 + v_3 u_3).\end{aligned}$$

Assim

$$\exp(i\vec{G} \cdot \vec{T}) = \exp(i2\pi(v_1 u_1 + v_2 u_2 + v_3 u_3))$$

Como v_j e u_j são números inteiros, $(v_1 u_1 + v_2 u_2 + v_3 u_3)$ é igual a um número inteiro, que é multiplicado por 2π . Portanto é provada a invariância $n(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_G n_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$.



Os índices de Miller hkl é definido pelos pontos \vec{a}_1/h , \vec{a}_2/k e \vec{a}_3/l (ou \vec{a}/h , \vec{b}/k e \vec{c}/l). Como:

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{g}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{g}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$

Para uma estrutura cúbica ($\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), tetragonal ($\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) e hexagonal ($\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), temos

$$\rightarrow \vec{G} = \frac{2\pi}{a_1} \frac{\vec{g}_1}{|\vec{g}_1|} h + \frac{2\pi}{a_2} \frac{\vec{g}_2}{|\vec{g}_2|} k + \frac{2\pi}{a_3} \frac{\vec{g}_3}{|\vec{g}_3|} l$$

Tomando dois vetores que se encontram no plano hkl

$$\frac{\vec{a}_1}{h} - \frac{\vec{a}_2}{k} \quad \text{e} \quad \frac{\vec{a}_3}{l} - \frac{\vec{a}_2}{k}$$

Fazendo o produto vetorial (),

$$\left(\frac{\vec{a}_1}{h} - \frac{\vec{a}_2}{k} \right) \times \left(\frac{\vec{a}_3}{l} - \frac{\vec{a}_2}{k} \right) = -\frac{1}{hk} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) - \frac{1}{kl} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) - \frac{1}{hl} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)$$

Este resultado é um vetor perpendicular aos dois vetores, isto é, normal ao plano hkl .

Multiplicando este vetor por $-2\pi hkl / [\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)]$

$$= 2\pi \left(h \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} + k \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} l + \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \right)$$

que é igual ao G_{hkl} , multiplicado por um fator numérico.

Se $\hat{n} = \vec{G} / |\vec{G}|$ é um vetor unitário ao plano hkl , a distância entre os planos é dada por $\hat{n} \cdot \vec{a}_1 / h$.

Assim pode-se escrever,

$$d(hkl) = \frac{\vec{G} \cdot \vec{a}_1}{h |\vec{G}|} = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}$$

Para uma rede cúbica simples

$$\frac{1}{d^2} = \frac{\vec{G}^2}{4\pi^2}$$

Como \vec{a}_1/h , \vec{a}_2/k e \vec{a}_3/l e $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3| = a$

$\rightarrow \vec{g}_1 = 2\pi/a (\vec{g}_1/|\vec{g}_1|)$, $\vec{g}_2 = 2\pi/a (\vec{g}_2/|\vec{g}_2|)$ e $\vec{g}_3 = 2\pi/a (\vec{g}_3/|\vec{g}_3|)$

$$\vec{G}^2 = \left(\frac{2\pi}{a} \frac{\vec{g}_1}{|\vec{g}_1|} h + \frac{2\pi}{a} \frac{\vec{g}_2}{|\vec{g}_2|} k + \frac{2\pi}{a} \frac{\vec{g}_3}{|\vec{g}_3|} l \right) \cdot \left(\frac{2\pi}{a} \frac{\vec{g}_1}{|\vec{g}_1|} h + \frac{2\pi}{a} \frac{\vec{g}_2}{|\vec{g}_2|} k + \frac{2\pi}{a} \frac{\vec{g}_3}{|\vec{g}_3|} l \right)$$

$$\vec{G}^2 = \frac{4\pi^2}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2}$$

a[Å]	h	k	l	d[Å]	2θ
5,64	1	1	1	3,256	27,356
5,64	2	0	0	2,820	31,692
5,64	2	2	0	1,994	45,430
5,64	3	1	1	1,701	53,847
5,64	2	2	2	1,628	56,450
5,64	4	0	0	1,410	66,200
5,64	3	3	2	1,202	79,637
5,64	4	2	0	1,261	75,260
5,64	4	2	2	1,151	83,954

Tabela: distância interplanar e o 2θ, para uma estrutura cubica simples $a = 5,64 \text{ Å}$

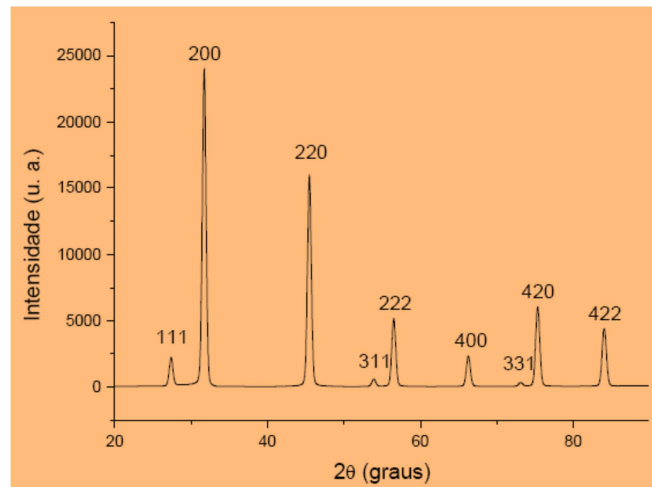


Figura: Difração de raios X do NaCl

Para uma estrutura hexagonal, temos,

$$G_{hkl} = \frac{2}{3a^2} (2h + k) \vec{a}_1 + \frac{2}{3a^2} (h + 2k) \vec{a}_2 + \frac{1}{c^2} (l) \vec{a}_3$$

1. Calcular o comprimento de onda de **a)** um fóton de $0,1 \times 100 \text{ Kev}$, de **b)** um elétron de $0,1 \text{ Kev}$, de **c)** um nêutron de $0,1 \text{ KeV}$ e **d)** um átomo de hélio de $0,1 \text{ keV}$. Compare os resultados com a figura que mostra relação energia e comprimento de onda.

2. Prove $n(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_G n_G \exp(i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{T})) = n(\vec{r})$, isto é, a densidade de elétrons $n(\vec{r})$, obedece a relação da forma $n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r})$.

3. Dado os vetores:

$$\frac{\vec{a}_1}{h} - \frac{\vec{a}_2}{k} \text{ e } \frac{\vec{a}_1}{h} - \frac{\vec{a}_3}{l}$$

4. Prove que o plano definido por este vetor é perpendicular ao vetor G_{hkl} .

5. Calcule $d(hkl)$ de uma estrutura ortorrômbica $\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e de uma estrutura tetragonal $\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Condições de espalhamento para estruturas periódicas

Teorema: O conjunto de vetores \vec{G} da rede recíproca determina todas as reflexões possíveis da radiação incidente

Na figura abaixo, observamos o vetor de onda incidente \vec{k} e o difratado \vec{k}' . A diferença entre os fatores de fase para feixes espalhados por elementos de volume dado um afastamento \vec{r} é dada por

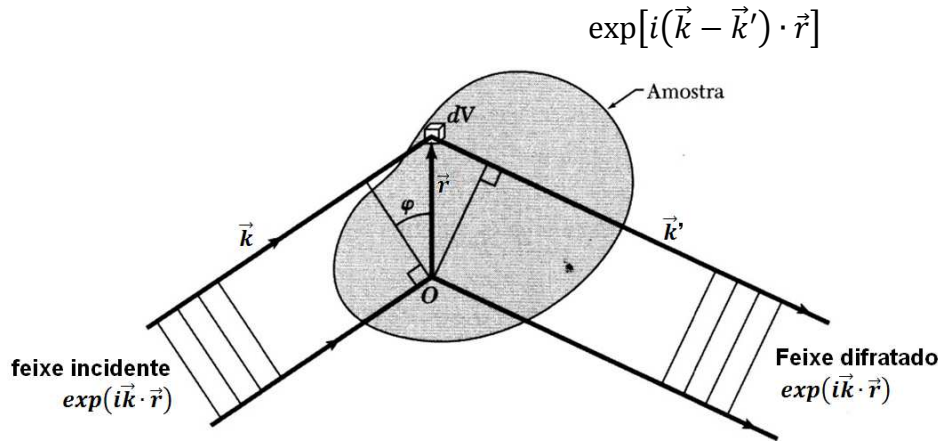
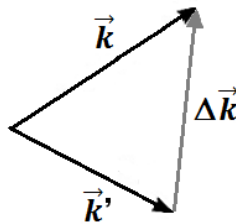


Figura: diferença de percurso da onda incidente \vec{k} e difratada \vec{k}' . Feixe incidente $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ e feixe difratado $\exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r})$

Suponhamos que a amplitude da onda espalhada por um elemento de volume dV seja proporcional à concentração local de elétrons $n(\vec{r})$. A amplitude total da onda espalhada na direção \vec{k}' é proporcional à integral para todo o cristal $n(\vec{r})$ multiplicado pelo fator de fase $\exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}]$. Assim a amplitude total ou amplitude de espalhamento F é dada por:

$$F = \int dV n(\vec{r}) \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}]$$

$$F = \int dV n(\vec{r}) \exp(-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r})$$



Onde $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ é a variação do vetor de onda, que recebe o nome de vetor de espalhamento. Substituindo a densidade $n(\vec{r}) = \sum_G n_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$ (equação (4)), temos,

$$F = \sum_G \int dV n_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \exp(-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r})$$

$$F = \sum_G \int dV n_G \exp(i(\vec{G} - \Delta\vec{k}) \cdot \vec{r})$$

Quando o vetor de espalhamento $\Delta\vec{k}$ é igual a um dos vetores da rede recíproca \vec{G} ,

$$\vec{G} - \Delta\vec{k} = 0$$

O argumento da exponencial se anula e

$$F = Vn_g$$

No espalhamento elástico de um fóton, a energia do fóton $\hbar\omega$ é conservada e, portanto, a frequência $\omega' = ck$ do feixe espalhado é igual à frequência do feixe incidente. Assim os módulos de k e k' são iguais $k^2 = k'^2$. Como $\vec{G} - \Delta\vec{k} = 0$,

$$\vec{G} - \vec{k}' + \vec{k} = 0 \rightarrow \vec{G} + \vec{k} = \vec{k}' \xrightarrow{k^2=k'^2} (\vec{G} + \vec{k})^2 = k^2$$

$$G^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{G} + k^2 = k^2$$

$$-G^2 = 2\vec{k} \cdot \vec{G}$$

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$$

Esta é a condição para difração. Como a distância $d(hkl)$ entre os planos do cristal são perpendiculares à direção $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$, $k = 2\pi/\lambda$ e $d(hkl) = 2\pi/|\vec{G}|$,

$$2\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)\sin\theta = \frac{2\pi}{d(hkl)}$$

$$2d(hkl)\sin\theta = \lambda$$

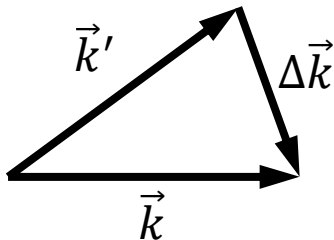
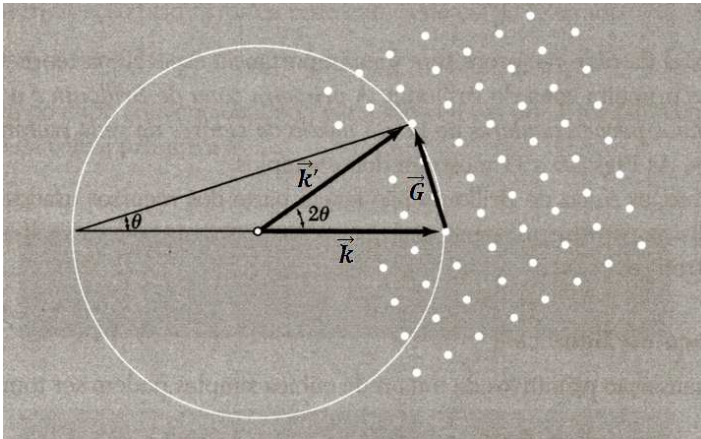


Figura: **Esfera de Edwald**: Os pontos do lado direito da figura são os pontos da rede recíproca do cristal. O vetor \vec{k} tem a direção do feixe incidente e a origem é escolhida para que o vetor \vec{k} termine em um ponto da rede recíproca. Desenha-se uma esfera de raio $k = 2\pi/\lambda$ com o centro da origem. O feixe difratado será formado se a superfície desta contiver qualquer outro ponto da rede recíproca. A superfície esférica mostrada na figura contém um ponto ligado a extremidade de \vec{k} pelo vetor \vec{G} da rede recíproca. O feixe é difratado na direção $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$. O ângulo θ é o ângulo de Bragg.

$$\vec{k} - \vec{k}' = \Delta\vec{k}$$

$$\vec{k} = \vec{k}' + \Delta\vec{k}$$

$$\vec{G} - \Delta\vec{k} = 0$$

Equações de Laue

Quando o vetor espalhamento $\Delta\vec{k}$ é igual a um dos vetores da rede recíproca ($\vec{G} - \Delta\vec{k} = 0$)

$$\vec{a}_1 \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi h \quad \vec{a}_2 \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi k \quad \vec{a}_3 \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi l$$

Ver a representação de Edwald na figura acima.

Zonas de Brillouin

A primeira zona de Brillouin é o menor volume limitado por planos perpendiculares ao ponto médio de vetores da rede recíproca traçados a partir da origem.

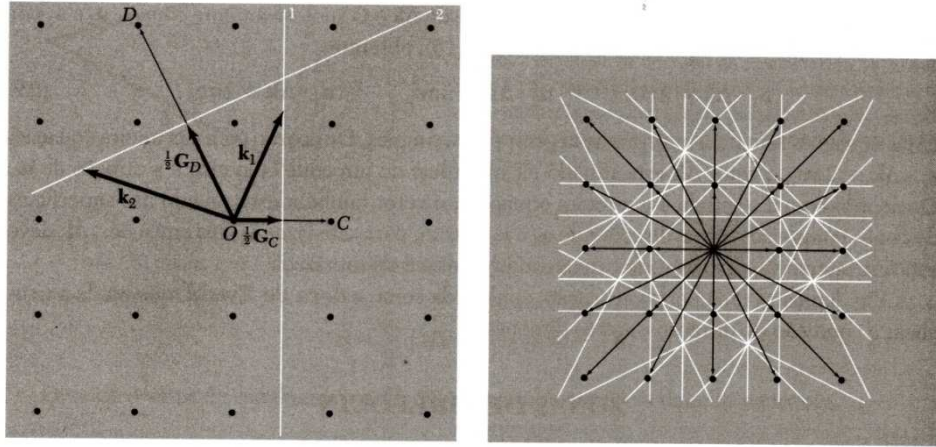


Figura: Pontos da rede recíproca nas proximidades do ponto O , a origem da rede recíproca. O vetor de rede recíproca \vec{G}_C liga o ponto O ao ponto C . O vetor \vec{G}_D liga o ponto O ao ponto D . Os planos 1 e 2 são os planos bissetores de \vec{G}_C e \vec{G}_D , respectivamente. Qualquer vetor ligando a origem ao plano 1, como \vec{k}_1 , satisfaz a condição de difração $\vec{k}_1 \cdot (\frac{1}{2}\vec{G}_C) = (\frac{1}{2}\vec{G}_C)^2$. Qualquer vetor ligando a origem ao plano 2, como \vec{k}_2 , satisfaz a condição de difração $\vec{k}_2 \cdot (\frac{1}{2}\vec{G}_D) = (\frac{1}{2}\vec{G}_D)^2$.

As zonas de Brillouin são importantes para a análise das bandas de energia dos elétrons em cristais.

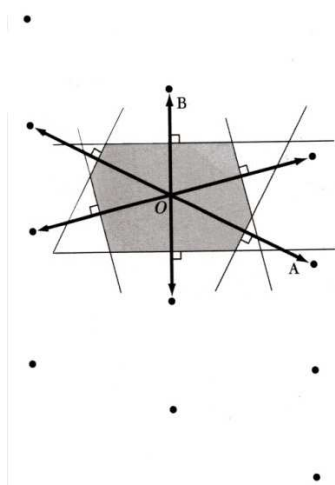


Figura: Construção da primeira zona de Brillouin para uma rede oblíqua bidimensional

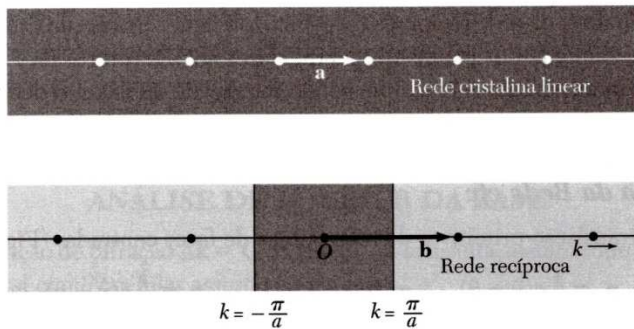


Figura: cristal unidimensional e sua rede recíproca. O vetor de translaco primitivo de rede recíproca é b , cuja módulo é $2\pi/a$.

Figura: Vetores primitivos da rede cubica de corpo centrado, primeira zona de Brillouin da rede cubica de corpo centrado. O sólido é um dodecaedro rombico.

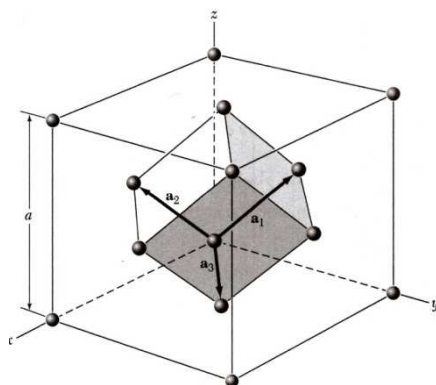
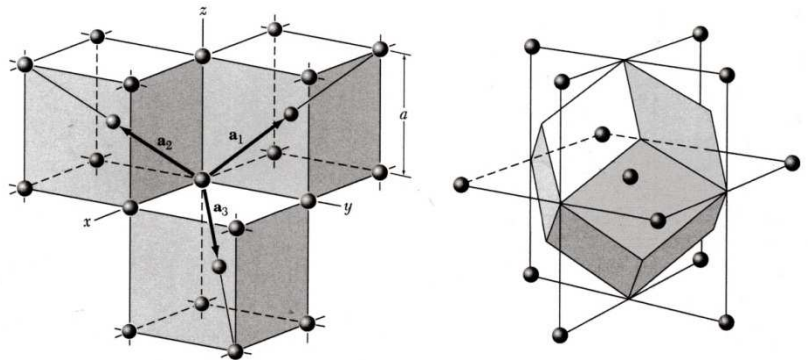
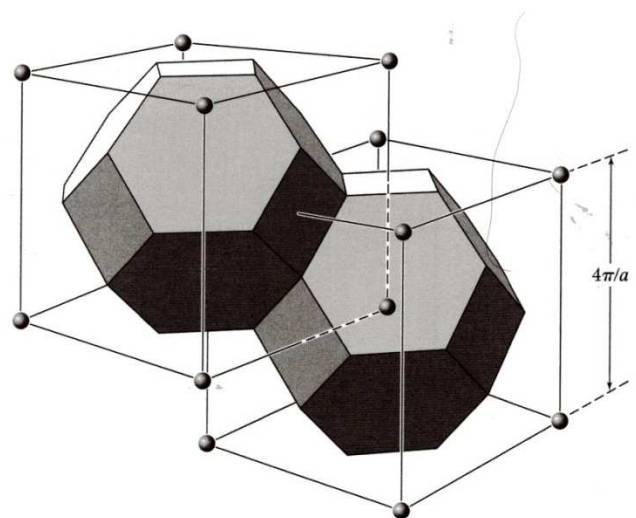


Figura: Vetores primitivos da rede cubica de faces centradas

Figura: Zonas de Brillouin da rede cubica de face centrada



Amplitude de espalhamento

A amplitude total ou amplitude de espalhamento F é dada por:

$$F = \int dV n(\vec{r}) \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}]$$

$$F = \int dV n(\vec{r}) \exp(-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r})$$

Quando a condição de difração $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ é satisfeita, amplitude de espalhamento F é

$$F_{\vec{G}} = N \int_{\text{célula}} dV n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) = NS_{\vec{G}}$$

$S_{\vec{G}}$ é o fator de estrutura, é definido como a integral de uma única célula, com $r = 0$ em um dos vértices.

Muitas vezes é conveniente escrever a concentração de elétrons $n(\vec{r})$ como a superposição das funções concentrações de elétrons n_j associadas a cada átomo j da célula, isto é, a contribuição desse átomo j para a concentração de elétrons no ponto \vec{r} . A concentração total de elétrons no ponto r é dado por

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^s n_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

onde s é o número de átomos diferentes na célula.

escrevendo $\vec{\rho} = (\vec{r} - \vec{r}_j)$, Assim,

$$S_{\vec{G}} = \sum_j \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) \int dV n_j(\vec{\rho}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{\rho})$$

Onde $\int dV n_j(\vec{\rho}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}) = f_j$ é fator de forma atômico

$$S_{\vec{G}} = \sum_j f_j \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r})$$

onde a posição de cada átomo é $\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3$, desta forma

$$\begin{aligned} \vec{G} \cdot \vec{r} &= (h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3) \cdot (x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3) \\ &= 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \end{aligned}$$

assim,

$$S_{\vec{G}}(hkl) = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

Estrutura *ccc* (*bcc*)

$$S = f\{1 + \exp[-i\pi(h + k + l)]\}$$

$$S = 0 \quad \text{para } h + k + l = \text{impar}$$

$$S = 2f \quad \text{para } h + k + l = \text{par}$$

Não observáveis (100), (300), (111) e (221)

Estrutura *cfc* (*fcc*)

$$S = f\{1 + \exp[-i\pi(k + l)] + \exp[-i\pi(h + l)] + \exp[-i\pi(h + k)]\}$$

$S = 0$ quando h, k e l são ímpares e pares

$S = 4f$ quando h, k e l são ímpares ou quando h, k e l são pares

Não observáveis (100), (110), e (221)

O valor do fator de forma atômico f_j depende do número e distribuição de elétrons do átomo j e também do comprimento de onda e ângulo de radiação incidente. Uma aproximação condizente é ao final.

$$f_j = Z$$

onde Z é o número atômico. Isto pode ser observado na figura abaixo

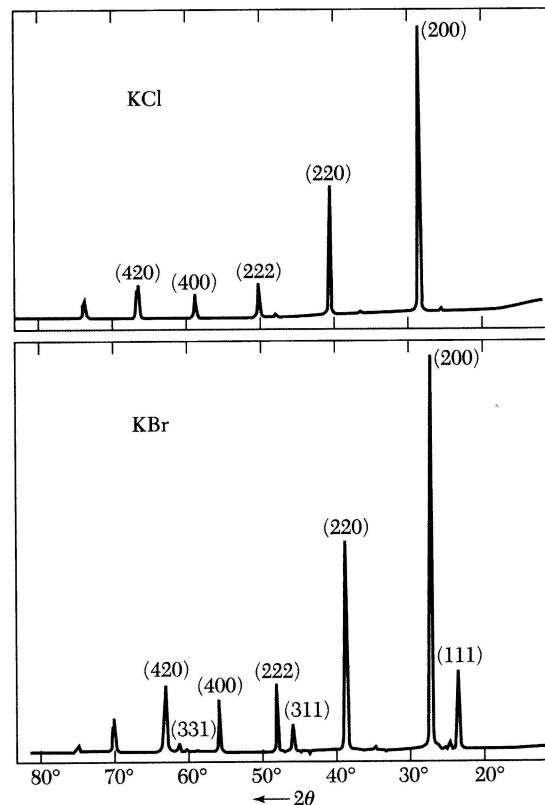


Figura: Comparação dos difratogramas de raios X de KCl e KBr. No KCl os íons de K e Cl possuem o mesmo número de elétrons, o que faz com que as amplitudes de espalhamento dos dois sejam praticamente idênticas. Assim se comporta como se tivesse uma rede cúbica simples. No KBr existe uma diferença significativa entre os fatores de forma dos íons. São observadas reflexões usuais de uma rede *cfc*. Estrutura $KCl = cfc (fcc)$, $Z(\text{Potássio } K^+) = 19$ e $Z(\text{Cloro } Cl^-) = 17$. Estrutura $KBr = cfc (fcc)$, $Z(\text{Potássio } K^+) = 19$ e $Z(\text{Bromo } Br^-) = 35$.

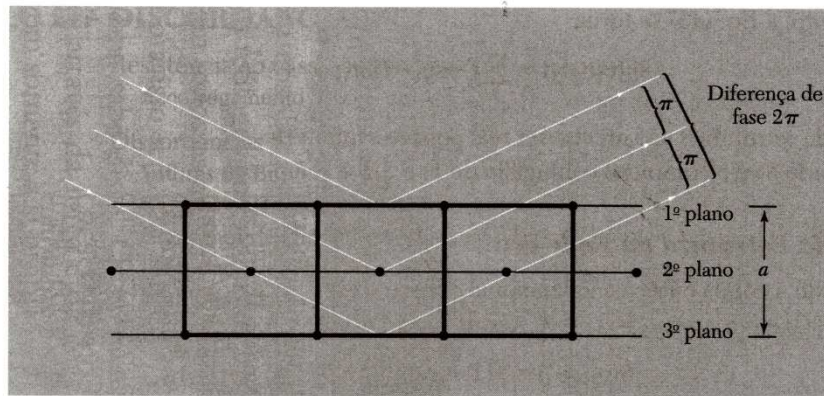


Figura: ausência de reflexão (100) na difração de uma rede cubica de face centrada.

Nem todos os planos de uma rede cristalina possuem reflexão em um experimento de difração de raios X. No caso da reflexão (100) na difração de uma rede cubica de face centrada (figura acima). Como a diferença de fase entre as reflexões de dois planos adjacentes é π , a amplitude do feixe refletido por dois planos adjacentes é $1 + \exp(-i\pi) = 1 - 1 = 0$.

6. Prove que o conjunto de vetores \vec{G} da rede recíproca determina todas as reflexões possíveis da radiação incidente, i. é, a condição de espalhamento para estruturas periódicas é $\vec{G} - \Delta\vec{k} = 0$
7. O que é zona de Brillouin e como é construída?
8. Prove que não são observáveis em um experimento de difração de raios X **a)** os planos (100), (300), (111) e (221) de uma estrutura *ccc* (*bcc*) e **b)** os planos (100), (110), e (221) de uma estrutura *cfc* (*fcc*).
9. Por que alguns planos *hkl* não são observáveis nos difratogramas de raios X.
10. Discuta o fator atômico.