

Intensidade das riscas de difração

$$I_{hkl} = L_P M_{hkl} C [F_{hkl}]^2$$

L_P - Produto dos fatores de Lorentz $L(\theta)$ e de polarização $P(\theta)$ (factores instrumentais)

M_{hkl} - Multiplicidade das riscas de difração

C - Constante experimental relacionada com a absorção, fluorescência e defeitos cristalinos.

F_{hkl} - Factor de estrutura para a reflexão hkl – tem em conta os efeitos do motivo na intensidade da difração do plano hkl .

Factor Estrutura

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n(\theta) \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)]. FT_n(\theta)$$

f_n – factor de difusão atómico do átomo n para o ângulo de difração θ

x_n, y_n, z_n – coordenadas de posição do átomo n

hkl – índices de Miller para a reflexão do conjunto de planos com índices hkl

N – nº de átomos da célula unitária

$FT_n(\theta)$ – factor temperatura faz variar a l : as amplitudes das vibrações aumentam com a T

Factor Estrutura

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n(\theta) \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)]. FT_n(\theta)$$

F_{hkl} é independente:

- Forma
- Tamanho da célula unitária.

Intensidade difratada depende:

- Coordenadas atômicas
- Factor difusão



$$I_{hkl} \propto [F_{hkl}]^2$$

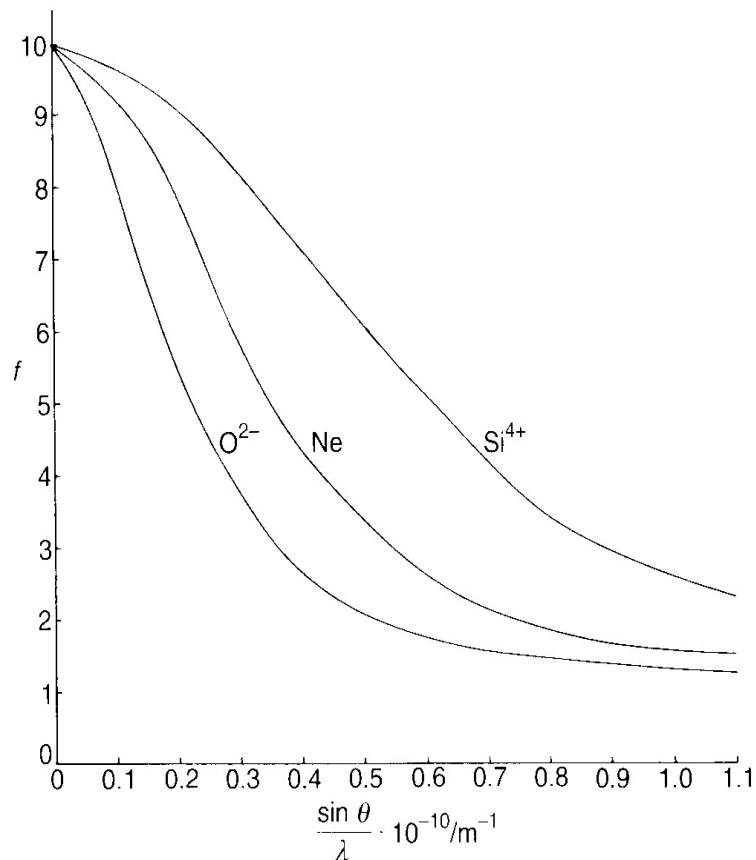
Factor difusão atômico

O e^- é um centro difusor do feixe de raios-X, as ondas difundidas pelos e^- recombina-se.

f_n depende do nº de elétrons e de $\sin \theta / \lambda$



f_n de átomos próximos são semelhantes, pelo que é difícil distingui-los por DRX



$$F_{hkl} = 0$$



$$I_{hkl} = 0$$

Ausências sistemáticas
(interferência destrutiva total)

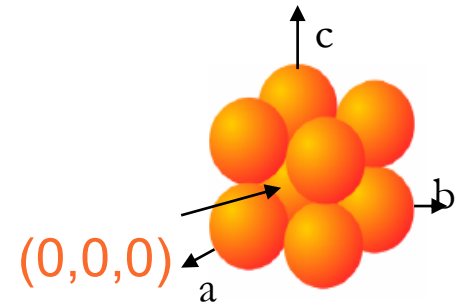
Idênticas para todos os sistemas cristalinos
(depende somente do tipo de rede)

Fórmula de Euler: $e^{ix} = \cos x + i \operatorname{sen} x$

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + \sum_{n=1}^N f_n i \operatorname{sen} 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

Estrutura cúbica primitiva (P)

1 átomo/célula unitária



$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + \sum_{n=1}^N f_n \text{isen} 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

$$F_{hkl} = f \cos 2\pi(0) + f \text{isen} 2\pi(0) = f$$

$$F_{hkl} = f$$

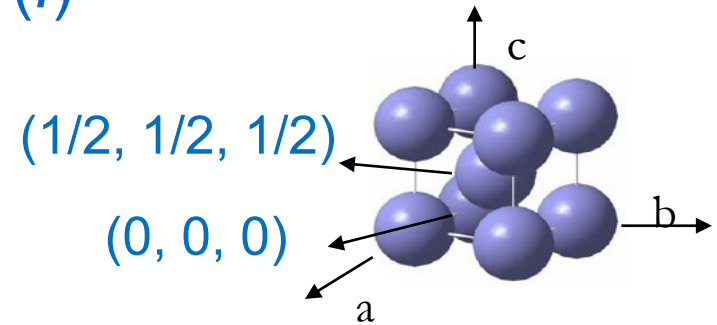
O factor de estrutura F_{hkl} é independente de hkl



Todas as reflexões são permitidas numa estrutura P

Estrutura cúbica corpo centrado (I)

2 átomos/célula unitária



$$F_{hkl} = f \cos 2\pi(0) + f \sin 2\pi(0) + f \cos 2\pi\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2}\right) + f \sin 2\pi\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2}\right)$$

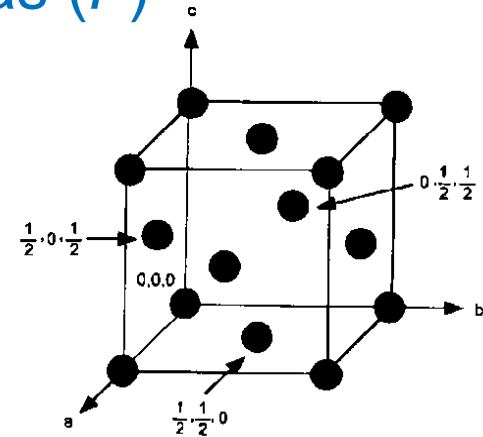
$$F_{hkl} = f + f \cos \pi(h + k + l)$$

Se $(h+k+l) = 2n$, $F_{hkl} = 2f \Rightarrow$ Reflexões permitidas

Se $(h+k+l) = 2n+1$, $F_{hkl} = 0 \Rightarrow$ Reflexões proibidas

Estrutura cúbica faces centradas (F)

4 átomos/célula unitária



$$F_{hkl} = f + f \cos \pi(h+k) + f \cos \pi(h+l) + f \cos \pi(k+l)$$

***hkl* - mesma paridade: $F_{hkl} = 4f$, reflexões permitidas**

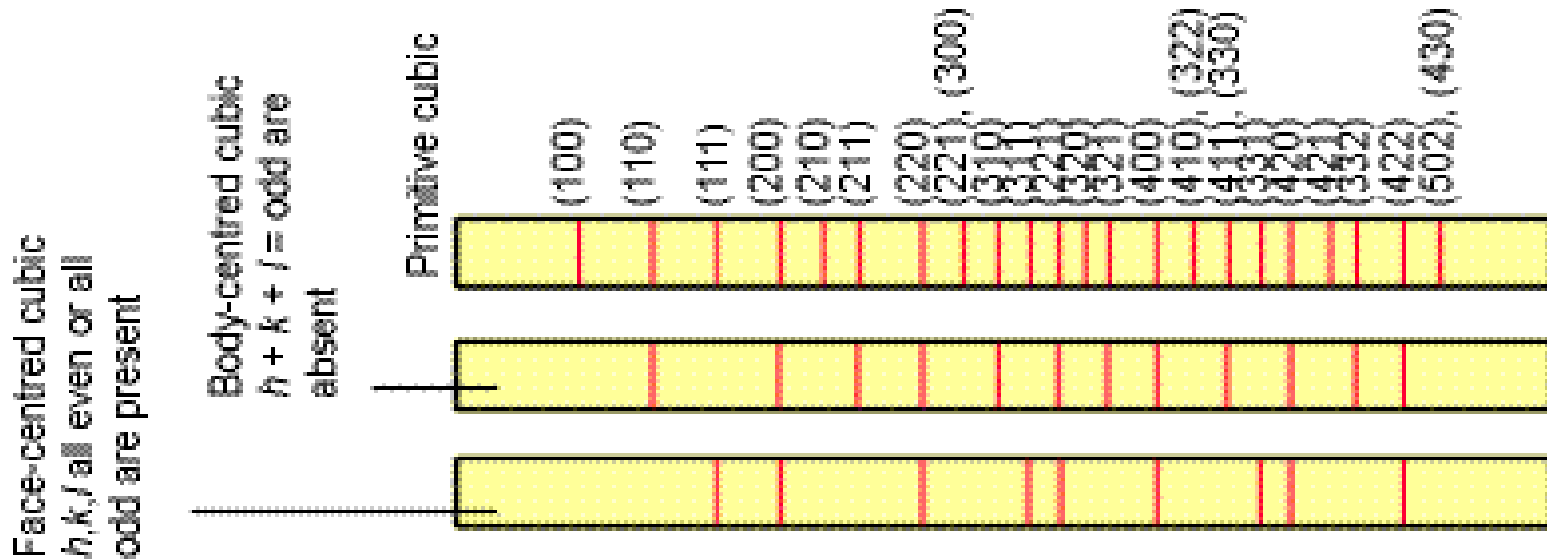
hkl - não têm a mesma paridade: $F_{hkl} = 0$, reflexões proibidas

$$[F_{hkl}]^2 = \begin{cases} 16 f^2 & \Rightarrow (111)(200)(220)\dots \\ 0 & \Rightarrow (100)(110)(210)\dots \end{cases}$$

Condições de reflexão e ausências sistemáticas vs tipo de rede

(hkl)	Malha Primitiva (P)	Corpo centrado (I) $h + k + l = 2n$	Faces centradas (F) h, k, l mesma paridade
1 0 0	✓	x	x
1 1 0	✓	✓	x
1 1 1	✓	x	✓
2 0 0	✓	✓	✓
2 1 0	✓	x	x
2 1 1	✓	✓	x
2 2 0	✓	✓	✓
2 2 1 / 3 0 0	✓	x	x
3 1 0	✓	✓	x
3 1 1	✓	x	✓
2 2 2	✓	✓	✓
3 2 0	✓	x	x
3 2 1	✓	✓	x

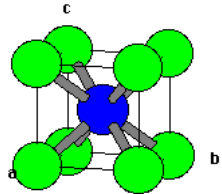
Ausências sistemáticas vs tipo de rede



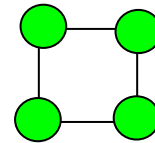
Para um dado sistema o nº de riscas de difração diminui da malha P para a malha F

Exemplos:

1. Cloreto de cézio

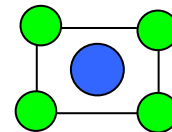
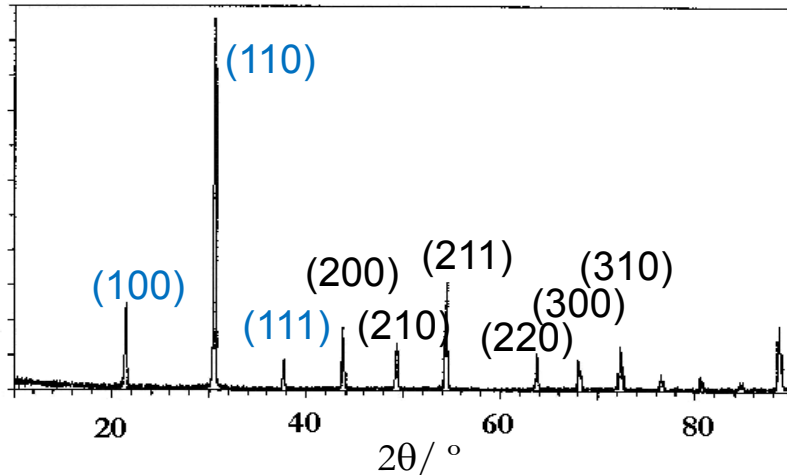


P
 $a = 4.12 \text{ \AA}$
 2 iões/célula



Plano (100)

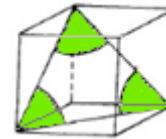
$M_{100} = 6$
 1 Cl^-



Plano (110)

Risca + intensa

$M_{110} = 12$
 1 $\text{Cl}^- + 1 \text{Cs}^+$



Plano (111)

$M_{111} = 8$
 0.5 Cl^-

Não esquecer a variação do fator difusão com θ

F_{hkl} para as 6 primeiras riscas de difração para CsCl

Posições atômicas: Cl (0,0,0) Cs (1/2, 1/2, 1/2)

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + \sum_{n=1}^N f_n i \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

$$F_{hkl} = f_{Cl^-} \cos 2\pi(0) + f_{Cs^+} \cos \pi(h+k+l) + 0$$

- Se $(h+k+l) = 2n+1 \Rightarrow F_{hkl} = f_{Cl^-} - f_{Cs^+}$
- Se $(h+k+l) = 2n \Rightarrow F_{hkl} = f_{Cl^-} + f_{Cs^+}$

$$\Rightarrow F_{100} = f_{Cl^-} - f_{Cs^+}$$

$$\Rightarrow F_{111} = f_{Cl^-} - f_{Cs^+}$$

$$\Rightarrow F_{210} = f_{Cl^-} - f_{Cs^+}$$

$$\Rightarrow F_{110} = f_{Cl^-} + f_{Cs^+}$$

$$\Rightarrow F_{200} = f_{Cl^-} + f_{Cs^+}$$

$$\Rightarrow F_{211} = f_{Cl^-} + f_{Cs^+}$$

$$(100)(111)(210)\dots \Rightarrow [F_{hkl}]^2 = (f_{Cl^-} - f_{Cs^+})^2$$

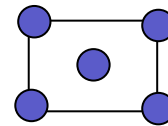
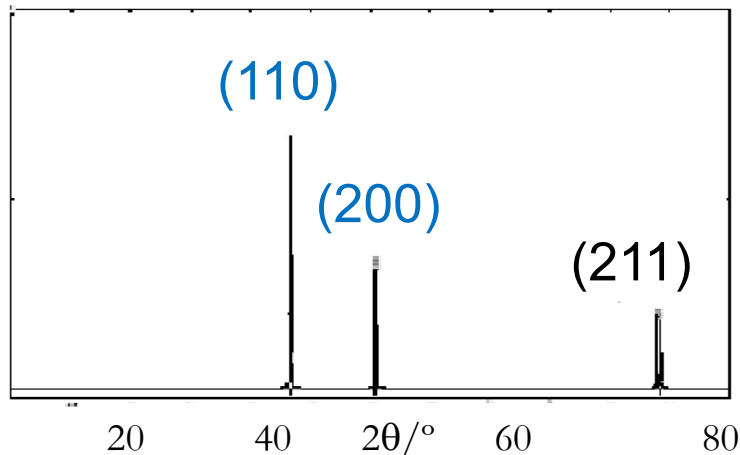
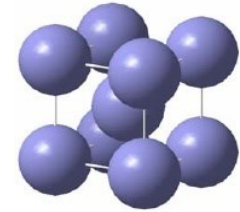
$$(110)(200)(211)\dots \Rightarrow [F_{hkl}]^2 = (f_{Cl^-} + f_{Cs^+})^2$$

2. Ferro- α

l ; $a = 2.867 \text{ \AA}$

2 átomos/célula

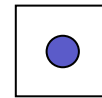
Posições atômicas: $(0, 0, 0)$ $(1/2, 1/2, 1/2)$



Plano (110)

$$M_{110} = 12$$

2 Fe



Plano (200)

$$M_{200} = 6$$

1 Fe

$$F_{hkl} = f + f \cos \pi(h + k + l)$$

Se $(h+k+l) = 2n \quad \Rightarrow \quad F_{hkl} = f + f = 2f_{\text{Fe}}$

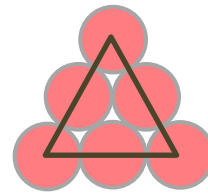
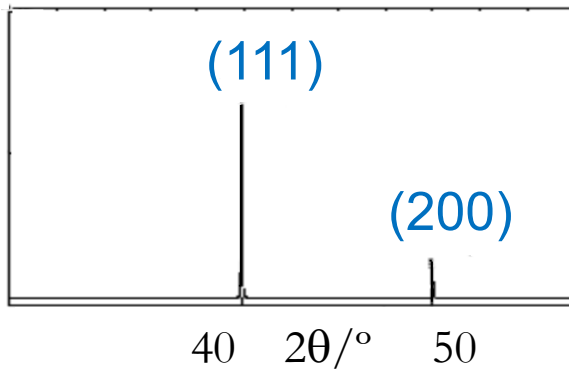
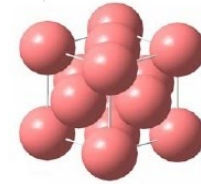
Se $(h+k+l) = 2n+1 \quad \Rightarrow \quad F_{hkl} = f - f = 0$

3. Cobre

F ; $a = 3.615 \text{ \AA}$

4 átomos/célula

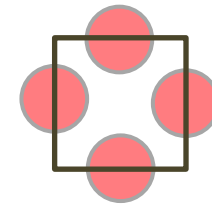
Posições atômicas: $(0,0,0)$ $(1/2,1/2,0)$ $(1/2,0,1/2)$ $(0,1/2,1/2)$



Plano (111)

$$M = 8$$

2 Cu



Plano (200)

$$M = 6$$

2 Cu

Verificar que $F_{100} = F_{110} = 0$

$$F_{hkl} = f + f \cos \pi(h+k) + f \cos \pi(h+l) + f \cos \pi(k+l)$$

Fazer os exercícios de 9 a 11 da 2ª série