

Análise da difração dos Raios X

Por Hamilton Napolitano, Ademir Camargo, Yvonne Mascarenhas, Ivo Vencato e Carlito Lariucci

Apresentamos neste trabalho aspectos teóricos da difração de raios X procurando discutir os principais conceitos envolvidos neste fenômeno a partir da interação entre radiação e matéria. Desenvolve-se uma formulação da lei de Bragg para a difração considerando a interação da radiação X com a matéria cristalina. Aplicamos ainda a lei de Bragg em um exemplo cotidiano para estimular o aprendizado e o uso desse fenômeno amplamente aplicável.

Palavras-chave: *Difração dos raios X; cristalografia; estrutura molecular.*

We present in this paper theoretical aspects of X-ray diffraction aiming the discussion of the main concepts of this phenomenon from the interaction between radiation and matter. One formulation of Bragg's law to diffraction is obtained considering interaction between X radiation and crystalline matter. Additionally we apply this formulation to one simple and daily example in order to stimulate students go ahead to learn and use the large possible application of this phenomenon.

Keywords: *X ray diffraction, crystallography and molecular structure.*

Introdução

A Química é um ramo da ciência interessado em entender a matéria e suas transformações e, quando aplicada ao entendimento da matéria a nível atômico, o conhecimento do arranjo dos átomos nas moléculas e no cristal é extremamente útil para o entendimento, por exemplo, das propriedades químicas, físico-químicas e biológicas dos compostos. Como não somos capazes de ver a matéria a nível atômico, precisamos necessariamente de algo que nos auxilie, se de fato queremos obter informações a esse nível de resolução. Talvez o primeiro auxílio que nos venha à mente seja imaginar um microscópio ótico que ampliasse sucessivas vezes o tamanho do objeto de forma tal que pudéssemos olhar diretamente a imagem, podendo ver, por exemplo, a distribuição atômica. Infelizmente isto não é possível. A razão está na incompatibilidade entre o comprimento de onda que nossos olhos podem ver ($\lambda \approx 4000$ a 7000 \AA), e daquele que seria necessário para construirmos tal microscópio ($\lambda \approx 0,5$ a $2,5 \text{ \AA}$), ou seja, não podemos construir um “microscópio ótico de resolução atômica”. Se estivermos decididos a conhecer a estrutura a nível atômico, precisamos então lançar mão de alguma alternativa que nos permita ver, mesmo que indiretamente, a correspondente imagem. Felizmente tais alternativas existem, e uma das mais frutíferas é aquela que faz uso da difração dos raios X.

A difração é um fenômeno de utilidade diversa na pesquisa científica. Suas implicações sustentam o arcabouço teórico das técnicas difratométricas como, por exemplo, a cristalografia de raios X. É um assunto bem conhecido de todos que estudam fenômenos ondulatórios, sendo abordado por vários livros texto e ilustrado por diversas experiências de Química e/ou Física. Pode ser utilizada para explicar desde a localização dos máximos e mínimos na experiência de fenda única até a descrição de padrões observados em sólidos cristalinos quando expostos à radiação X. A difração é verificada, por exemplo, quando um feixe de fótons incide sobre um obstáculo contendo um ou mais orifícios com dimensões da ordem de seu comprimento de onda, sendo assim uma evidência conclusiva da natureza ondulatória da luz. Quando verificamos a difração de elétrons ou nêutrons temos, por outro lado, uma evidência do caráter

ondulatório da associação onda-partícula atribuída à matéria. Essas ondas associadas a partículas materiais por de Broglie devem satisfazer à conhecida e útil relação

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

onde h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz, que corresponde à velocidade de propagação de qualquer onda eletromagnética no vácuo. A descrição a seguir dará ênfase ao caráter ondulatório deste fenômeno, uma vez que estará restrita à difração por ondas eletromagnéticas.

Podemos destacar três fenômenos na interação entre a radiação e a matéria: *absorção*, *emissão*, e *espalhamento*. Enquanto a absorção está associada principalmente às transições de estados eletrônicos para níveis de mais alta energia, chegando em alguns casos à ionização de átomos, a emissão é a radiação resultante do retorno desses estados excitados para os níveis de menor energia. O espalhamento é a radiação emitida pelas cargas aceleradas sob ação do campo elétrico da onda incidente sendo, ao lado da interferência, o fenômeno de interesse para analisarmos a difração. As diversas técnicas espectroscópicas e/ou difratométricas disponíveis utilizam esses fenômenos, em alguma banda do espectro eletromagnético, para extrair indiretamente informações sobre a estrutura da matéria, uma vez que a absorção, a emissão e o espalhamento do feixe incidente são específicos para cada composto.

A divisão do espectro eletromagnético em intervalos de comprimento de onda é uma conveniência prática para distinção das espectroscopias, sendo todas estas regiões (ou bandas) corretamente descritas pelas equações de Maxwell. O que caracteriza as diversas regiões deste espectro é o intervalo de comprimento de onda λ (ou de energia E , ou então de frequência ν), devendo satisfazer a Equação (1). Portanto energia, frequência e comprimento de onda são três diferentes opções para caracterizarmos uma onda. Todo espectro eletromagnético é constituído de ondas em que os campos elétrico e magnético desempenham o papel de transportadores de energia.

Se considerarmos um feixe de luz com comprimento de onda muito maior que as distâncias interatômicas ($\lambda \approx 5000 \text{ \AA}$, por exemplo), e ainda muito menor do que as dimensões do objeto macroscópico com os quais interage, podemos estudar a interação desta radiação com

a matéria através da aproximação da óptica geométrica que, no sentido restrito do termo, refere-se à explicação geométrica das leis da *refração* e da *reflexão*. O raio luminoso é, assim, uma reta orientada no espaço que indica a direção e o sentido de propagação da luz. Nesse contexto, a refração e a reflexão podem ser extraídas somente a partir do espalhamento.

Quando o feixe desta radiação tem comprimento de onda da ordem das distâncias interatômicas ($\lambda \approx 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$, por exemplo), devemos distinguir duas situações: (1) quando o arranjo atômico é aleatório (gás, por exemplo) ou (2) quando o arranjo atômico é ordenado periodicamente (cristal). No primeiro caso, a interferência entre as ondas espalhadas não segue nenhuma regularidade, não sendo totalmente construtiva ou destrutiva para todas direções, pois a diferença de fase entre elas é aleatória. No segundo caso, a interferência obedece a regularidades, sendo destrutiva ou construtiva para todas direções. Este fenômeno é conhecido como *difração*. A condição de interferência construtiva em amostras cristalinas foi analisada por W. L. Bragg¹ que propôs uma equação relativamente simples, que informa a direção dos feixes difratados. Estabeleceu-se assim a lei de Bragg. A Figura 1 apresenta em forma de organograma os principais fenômenos e conceitos envolvidos na difração da radiação X, quando pensada a partir da interação entre *radiação* e *matéria*, conforme descrita anteriormente.

No final do século XIX, em 1885, o físico alemão W. Röntgen descobriu uma nova radiação muito penetrante, denominando-a *raios X*, sendo por este feito o ganhador, em 1901, do primeiro prêmio Nobel de Física. Como não foi possível inicialmente constatar os fenômenos da reflexão e da refração, sua natureza ondulatória foi na época questionada. A difração de raios X pelos cristais foi descoberta em 1911 pelo físico alemão Max von Laue² que, em 1914, ganhou o prêmio Nobel de Física pela detecção da interferência destas ondas difratadas. Este trabalho é uma evidência tanto da natureza ondulatória dessa nova radiação quanto da periodicidade tridimensional da matéria cristalina, com períodos da ordem do tamanho das distâncias interatômicas. Max von Laue verificou que o fenômeno do espalhamento discreto poderia ser descrito em termos da difração por uma rede tridimensional, demonstrando assim que os cristais constituem uma rede natural para difração dos raios X.

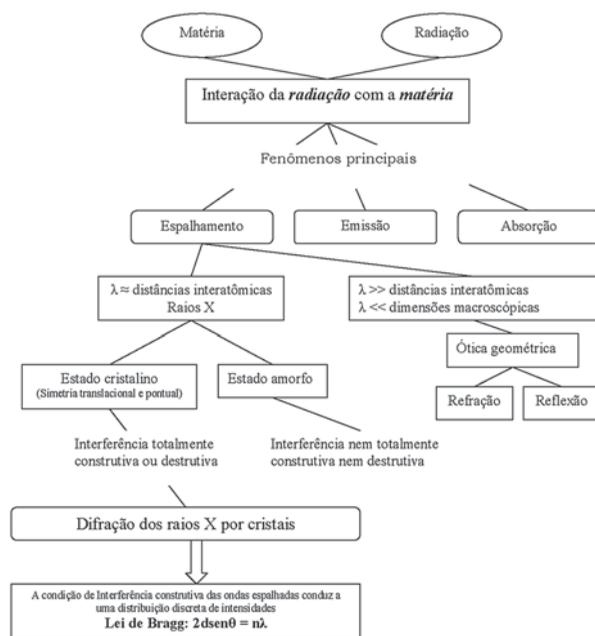


Figura 1: Fenômenos e conceitos apresentados hierarquicamente em forma de organograma para a difração de raios X, organizados a partir da interação entre radiação e matéria.

Uma discussão ainda presente no final do século XIX era a continuidade *versus* atomicidade da matéria. Suspeitas baseadas no número de Avogadro e densidade de alguns materiais (NaCl, por exemplo)³ apontavam para a hipótese da estrutura corpuscular ou atômica da matéria. A prova experimental definitiva da atomicidade da matéria é um outro triunfo desse experimento de Laue. Assim, as hipóteses de *cela unitária* e *retículo*³ ficaram também confirmadas. Cella unitária é a unidade básica estrutural, constituída por um paralelepípedo, que se repete por translação, a partir do qual todo volume do cristal pode ser construído pelo empilhamento regular do conjunto destes. Retículo é uma rede tridimensional de pontos, gerada pelos vértices das celas unitárias, o que implica em que cada um desses pontos tenha exatamente a mesma vizinhança para todas as direções. A proposta da existência desses retículos data do século XIX, sendo os mesmos conhecidos como retículos de Bravais, em homenagem ao seu criador Augusto Bravais (1811 – 1863).

A dedução da fórmula fundamental por W. L. Bragg para análise estrutural da matéria ocorreu em 1912,

sendo uma forma analítica de extrairmos informações do fenômeno da difração. A partir de sua descrição e da intensidade associada a cada direção difratada podemos obter diversas informações sobre a estrutura da matéria, como: (1) conhecimento do tipo de retículo cristalino associado ao ordenamento dos átomos; (2) estrutura molecular; (3) simetria envolvida no empacotamento; (4) estrutura cristalina, entre outros. A utilidade prática desta teoria pode ser avaliada pela quantidade de estruturas moleculares resolvidas, atingindo a ordem de centenas de milhares, disponíveis, por exemplo, nos bancos de dados do *Cambridge Crystallographic Data Centre*⁴, para estruturas de moléculas pequenas, e do *Protein Data Bank*⁵, para estruturas de macromoléculas.

Antes de entrar diretamente na descrição da difração dos raios X é válido alertar ao estudante que existe uma diferença entre o modelo analítico desenvolvido por W. L. Bragg (através da “reflexão” especular pelas famílias de planos) e a realidade física. O objetivo deste trabalho é descrever o fenômeno da difração a partir dos principais conceitos envolvidos, sempre buscando uma adequação entre nosso pensamento e a realidade física.

Difração de Raios X e a Lei de Bragg

O raio X é uma radiação eletromagnética situada na região entre os raios gama e ultravioleta, com intervalo de comprimento de onda de particular interesse para o fenômeno da difração por cristais variando entre 0,4 e 2,0 Å. Do ponto de vista da teoria quântica, os raios X podem ser vistos como um feixe de fótons com energia $h\nu$. Pela alta frequência desta radiação, fica evidente que possuem alta energia, conforme a Equação (1).

Quando um feixe de raios X atinge algum material, seus elétrons são forçados a oscilar devido ao campo elétrico da radiação incidente, tornando-se uma nova fonte espalhadora em todas as direções⁶, uma vez que carga acelerada emite radiação. Devido à forte interação entre o campo elétrico e os meios materiais, quando comparada com as interações de campos magnéticos com estes meios, pode-se afirmar numa primeira aproximação, que apenas o campo elétrico aparece na interação dos raios X com a matéria quando estamos analisando o espalhamento. Quando o comprimento de onda dessa

radiação espalhada for o mesmo comprimento de onda da radiação incidente, temos o espalhamento elástico. Nossa análise está restrita ao *espalhamento elástico* e coerente.

Como o comprimento de onda λ dos raios X é da ordem das distâncias entre os átomos que constituem a matéria, ocorrerá a difração desta onda espalhada pelos diversos espalhadores (átomos ou elétrons) no interior da amostra. Esses espalhadores discretos são uma das conseqüências da atomicidade da matéria^{3,7}. Essa difração pode ser explicada pelo *princípio de Huygens* que, qualitativamente, diz que “todos os pontos de uma frente de onda de luz podem ser considerados fontes puntiformes que produzem ondas secundárias”. Claro que, se a disposição dos átomos na amostra for aleatória, não haverá relações fixas de fase entre as ondas espalhadas (espalhamento incoerente, portanto), e o efeito combinado das diversas ondas espalhadas será difuso. No entanto, se a distribuição dos átomos obedecer a algum padrão regular, o efeito combinado dessas ondas difratadas também obedecerá a um padrão regular, recíproco ao padrão de distribuição dos átomos.

Com o objetivo de localizar geometricamente as direções de interferência construtiva, representamos um cristal por uma distribuição discreta de densidade eletrônica⁸, parcialmente representada na Figura 2. Esta figura mostra um átomo a_2 posicionado em M , que está a uma distância r do átomo a_1 , posicionado na origem O . Os átomos a_1 e a_2 são dois centros espalhadores, o vetor unitário s_0 representa a direção do feixe incidente enquanto o vetor s , também unitário, representa uma direção particular do feixe espalhado.

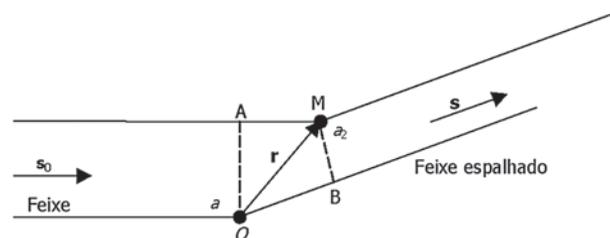


Figura 2: Espalhamento decorrente de uma distribuição discreta de carga. As direções dos feixes de raios X incidentes e espalhadas estão representadas pelos vetores unitários s_0 e s , respectivamente. Os átomos a_1 e a_2 ilustram dois centros espalhadores da amostra.

A diferença de caminho ótico entre as duas ondas espalhadas pelo conteúdo eletrônico dos átomos a_1 e a_2 é: $\delta = \overline{OB} - \overline{AM} = \mathbf{r} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)$. Considerando a radiação incidente monocromática com comprimento de onda λ , a diferença de fase entre essas duas ondas será

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta = 2\pi \mathbf{r} \cdot \frac{(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)}{\lambda} \equiv 2\pi \mathbf{r} \cdot \mathbf{S} \quad (2)$$

mostrando que o cálculo da interferência entre as ondas espalhadas não depende explicitamente dos três parâmetros \mathbf{s} , \mathbf{s}_0 e λ , mas unicamente da combinação $\frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} = \mathbf{S}$. Para que as duas ondas espalhadas estejam

em fase, é necessário que a diferença de caminho entre elas seja zero ou um número inteiro de comprimento de onda, ou seja, $\mathbf{r} \cdot \mathbf{S} \equiv$ (inteiro ou zero).

Para o espalhamento elástico, cada feixe de raios X espalhado na direção \mathbf{S} possui o mesmo comprimento de onda λ do feixe incidente, porém é uma onda que tem fase e amplitude própria. Conforme descrito na Equação (2), a fase depende da mudança de direção \mathbf{S} em relação ao feixe incidente, e da posição \mathbf{r} do espalhador. A amplitude do feixe espalhado depende da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ dos espalhadores, ilustrado pelos átomos a_1 e a_2 na Figura 2. O espalhamento a partir de uma região com densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ pode ser expresso a partir da *função espalhamento* $F(\mathbf{S})$. Quando $\rho(\mathbf{r})$ representa a densidade eletrônica de um único átomo, a função espalhamento nos fornece o *fator de espalhamento atômico*, normalmente identificado pela letra f , que é igual à amplitude da onda espalhada pelo átomo dividida pela amplitude da onda espalhada por um único elétron nas mesmas condições. A Figura 3 ilustra o comportamento da amplitude dessa onda resultante espalhada por um único átomo em função do ângulo θ , que é a metade do intervalo angular definido pelos vetores \mathbf{s} e \mathbf{s}_0 , conforme pode ser visto através da Figura 4. Dentre as várias características relevantes do fator de espalhamento atômico para o fenômeno da difração, podemos destacar: (1) depende de $\text{sen}\theta/\lambda$, justificando às vezes sua representação por $f(\mathbf{S})$, de forma que f decresce com o aumento de $\text{sen}\theta/\lambda$; (2) todos os elétrons do átomo espalham em fase para o ângulo de espalhamento $\theta = 0$, onde $f = f(0)$ corresponde ao número

de elétrons no átomo, pois não há diferença de caminho ótico entre os diversos elétrons conforme ilustrado na Figura 2; (3) depende da temperatura, ou seja, quanto maior o movimento térmico dos átomos, maior o seu raio médio, e mais acentuado será o decaimento com $\text{sen}\theta/\lambda$; (4) se considerarmos um átomo pontual, todos seus elétrons estarão no mesmo ponto e não haverá diferença de caminho ótico entre as ondas espalhadas por cada elétron, e assim $f = f(0) = Z$ para todas as direções de espalhamento. Portanto a amplitude do feixe de raios X espalhado para um átomo particular j é descrita pelo fator de espalhamento atômico f_j .

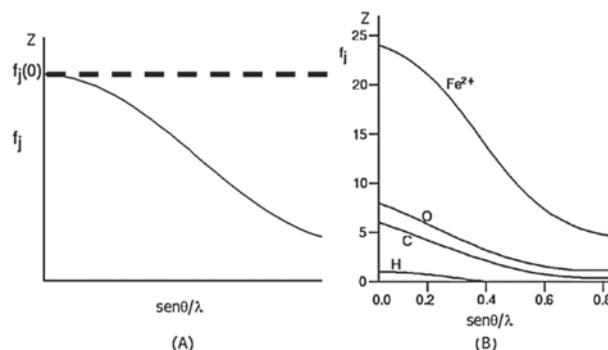


Figura 3: Dependência do fator de espalhamento atômico f com $\text{sen}\theta/\lambda$. $f_j(0) = Z$ corresponde ao número de elétrons do átomo. (A) Comportamento qualitativo para um átomo qualquer; a reta horizontal tracejada refere-se a um átomo hipotético pontual e estacionário. (B) Ilustração quantitativa do fator de espalhamento atômico para alguns átomos típicos em estruturas cristalinas.

Se agora analisarmos a Figura 2, veremos que o espalhamento da radiação por um átomo a_j em relação à origem da cela unitária é dado por $\mathbf{f}_j = f_j \cdot \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S})$. Como a_j está na origem, ($\mathbf{r}_j = 0$), $\mathbf{f}_j = f_j$, onde f_j é o fator de espalhamento atômico do átomo a_j , que depende do número total de elétrons desse átomo e da direção do feixe espalhado. Uma forma conveniente de estudar o espalhamento por todos os átomos dentro do cristal é identificarmos o espalhamento resultante para a cela unitária (por ser o menor espaço físico que se repete por translação). A amplitude total da onda espalhada pela cela unitária, $F(\mathbf{S})$, será a soma das contribuições dos N átomos da cela unitária

$$F(\mathbf{S}) = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S}) \quad (3)$$

onde f_j é o fator de espalhamento atômico do j -ésimo átomo da cela unitária.

Podemos caracterizar inúmeras famílias de planos reticulares (planos que passam por pontos do retículo) através de três números inteiros hkl , denominados índices de Miller, e por suas respectivas distâncias interplanares d_{hkl} . É de grande utilidade definirmos o espaço recíproco ao espaço do retículo já definido, que passa a ser denominado *espaço recíproco*, e cujos parâmetros reticulares são

$$|a^*| = \frac{1}{d_{100}}, \quad |b^*| = \frac{1}{d_{010}} \quad \text{e} \quad |c^*| = \frac{1}{d_{001}}, \quad \text{e} \quad \text{que}$$

vetorialmente são dados pelas seguintes relações

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V}; \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V}; \quad \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V} \quad (4)$$

onde V é o volume da cela unitária do espaço direto dado por $V = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$.

A quantidade $\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S}$ na Equação (3) corresponde ao produto escalar entre o vetor posição de cada átomo $\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}$ e o vetor do espaço recíproco $\mathbf{S} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, onde x_j, y_j e z_j são as coordenadas fracionárias para o átomo particular j da cela unitária. Assim os índices de Miller podem ser utilizados para indicar: (1) um conjunto de planos paralelos reticulares, (2) um plano reticular desta família, (3) uma face do cristal paralela a este plano e (4) a direção perpendicular a esse plano que é coincidente com o vetor de espalhamento \mathbf{S} , como se vê na Figura 4.

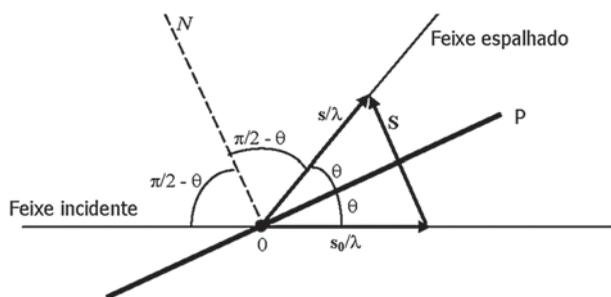


Figura 4: Dependência do vetor espalhamento \mathbf{S} com \mathbf{s} e \mathbf{s}_0 . O diagrama demonstra o espalhamento da onda incidente para um ângulo particular 2θ . Por definição, o vetor \mathbf{S} indica a direção que satisfaz a condição de interferência construtiva para o feixe espalhado; seu módulo $|\mathbf{S}|$ é dado por $2\text{sen}\theta/\lambda$. P representa o plano reticular e N é a normal a esse plano reticular.

Conforme já mencionado e ilustrado na Figura 4, a direção do vetor $\mathbf{S} = \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda}$ é perpendicular ao plano reticular que forma um ângulo θ com os feixes incidente e espalhado, coincidindo com a direção de \overline{ON} , que bi-secciona o ângulo formado entre \mathbf{s} e \mathbf{s}_0 . Como o ângulo entre a direção de observação e o feixe incidente é 2θ , temos que o módulo do vetor \mathbf{S} é dado por

$$\left| \frac{\mathbf{S}}{2} \right| = \left| \frac{\mathbf{s}}{\lambda} \right| \text{sen}\theta. \quad \text{Como } |\mathbf{s}| = 1, \text{ por ser unitário, temos}$$

$$S = \frac{2 \text{sen}\theta}{\lambda} \quad (5)$$

A Equação (5) nos informa qual a magnitude do vetor espalhamento \mathbf{S} . Agora veremos quais são as direções permitidas para que o vetor \mathbf{S} satisfaça a condição indicada na Equação (2). Max von Laue apresentou uma explicação para o padrão de difração, exemplificado na Figura 5, considerando o arranjo de átomos igualmente espaçados no cristal. Para isto o cristal é visto como uma rede ideal de difração tridimensional, de forma a constituir um arranjo tridimensional infinito de pontos uniformemente espaçados ao longo de \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} . Assim o máximo de difração ocorrerá apenas para algumas direções particulares definida pelo vetor \mathbf{S} . Como o produto $\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}$ é nulo ou inteiro, então esse requerimento deve satisfazer às condições:

$$\begin{aligned} \mathbf{S} \cdot \mathbf{a} &= h \\ \mathbf{S} \cdot \mathbf{b} &= k \\ \mathbf{S} \cdot \mathbf{c} &= l \end{aligned} \quad (6)$$

onde h, k , e l são inteiros. As Equações (6) são conhecidas como equações de Laue que, satisfeitas simultaneamente, estabelecem a condição para a existência de um feixe difratado na direção perpendicular ao plano definido pelos índices hkl .

O significado físico da primeira condição $\mathbf{S} \cdot \mathbf{a} = h$ nas Equações (6), em uma dimensão, é que a extremidade do vetor recíproco \mathbf{S} está restrita a um conjunto de planos no espaço recíproco que são perpendiculares à direção de \mathbf{a} com espaçamento igual a h/a . Os planos sucessivos

equidistam h/a a partir da origem, conforme mostrado na Figura 6. Estendendo esta idéia para três dimensões, para que todas as condições de Laue das Equações (6) sejam satisfeitas, a extremidade do vetor \mathbf{S} está agora restrita à intersecção dos três conjuntos de planos no espaço recíproco, espaçados h/a , k/b e l/c para as direções \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} , respectivamente. O padrão de difração será então a intersecção desses três planos, que produz um arranjo tridimensional de pontos no espaço recíproco, correspondendo à rede formada pelas Equações (4).

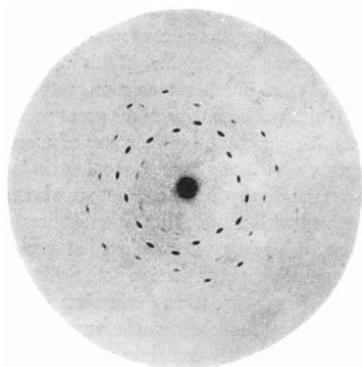


Figura 5: Figura de difração do Sulfato de Cobre. Diagrama de Laue [2]. Esta figura histórica ilustra um padrão de difração produzido pelos feixes difratados por uma amostra cristalina. A disposição geométrica dos pontos é explicada pelas condições de Laue das Equações (6).

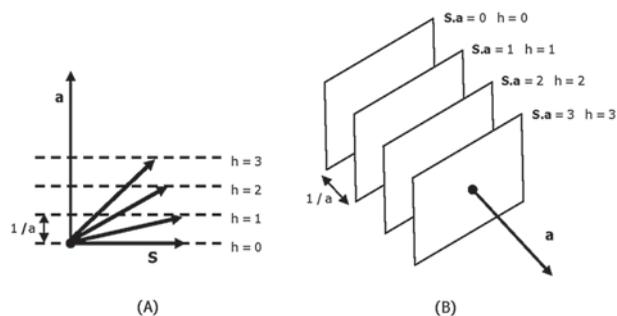


Figura 6: Representação geométrica do significado físico da condição de Laue $S \cdot a = h$. (A) As retas tracejadas são uma família de planos no espaço recíproco perpendiculares à direção \mathbf{a} , com espaçamento interplanar igual a $1/a$; as direções representadas para o vetor \mathbf{S} satisfazem a relação $S \cdot a = h$. (B) Representação tridimensional da parte (A) para facilitar a visualização.

Uma forma alternativa para compreender estas condições de Laue é analisar o cristal como sendo constituído por um empilhamento tridimensional de células unitárias. Isto equivale, por exemplo, a n_1 translações na direção \mathbf{a} , n_2 na direção \mathbf{b} e n_3 na direção \mathbf{c} . A amplitude total da onda espalhada $K(\mathbf{S})$ por esta pilha de células unitárias será

$$K(\mathbf{S}) = F(\mathbf{S}) \times \sum_{r=0}^{n_1} \exp(2\pi i \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}) \times \sum_{u=0}^{n_2} \exp(2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{S}) \times \sum_{v=0}^{n_3} \exp(2\pi i \mathbf{c} \cdot \mathbf{S}) \quad (7)$$

onde $F(\mathbf{S})$ é a onda espalhada pela célula unitária que contém a origem do vetor \mathbf{S} , dado pela Equação (3). Como o cristal é composto por uma grande quantidade dessas

células, a somatória $\sum_{i=1}^{n_i} \exp(2\pi i \mathbf{a} \cdot \mathbf{S})$ é igual a zero a

menos que o argumento da exponencial seja um número inteiro de 2π , ou seja, $\mathbf{a} \cdot \mathbf{S} \equiv \text{inteiro}$. O mesmo argumento vale para as outras duas somatórias. Dessa forma, as únicas condições em que $K(\mathbf{S})$ é diferente de zero são as equações de Laue, representadas pelas Equações (6).

A equação fundamental $\mathbf{S} = \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda}$ pode ser

representada através de uma construção geométrica dada pela equação de Bragg, conforme representado na Figura 7.

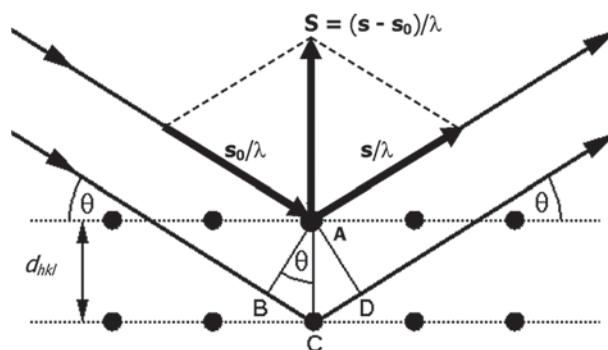


Figura 7: Representação esquemática (fora de escala) da equação de Bragg. θ é o ângulo entre o feixe de raios X incidente e o plano difratante hkl . A diferença de caminho entre as duas ondas espalhadas por A e C é $BC + CD = 2d_{hkl} \sin \theta$. A condição de difração é verificada quando a diferença de caminho for um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ . O módulo do vetor \mathbf{S}_{hkl} é o inverso da distância interplanar d_{hkl} .

O vetor recíproco $\mathbf{S} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ é perpendicular ao plano difrator hkl . O módulo do vetor \mathbf{S} é igual ao inverso da distância interplanar d_{hkl} . Assim o módulo de $\frac{1}{\mathbf{S}}$ é interpretado geometricamente como a distância interplanar d_{hkl} entre planos hkl .⁹ A Equação (5) fica então

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda \quad (8)$$

que é a equação de Bragg¹, onde d_{hkl} corresponde à distância entre os planos hkl , θ ao ângulo de incidência, λ ao comprimento de onda do feixe incidente.

É importante notar que a equação de Bragg é uma consequência da periodicidade do retículo e, conforme mostrado, a condição para que ocorra interferência construtiva em um feixe espalhado por duas camadas adjacentes de planos reticulares é que a diferença de caminho óptico seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda do feixe incidente. É importante notar também que se $2d_{hkl}$ for menor do que λ não ocorrerá a difração, porque $\sin\theta$ tem valor máximo 1, e se $2d_{hkl}$ for maior do que λ poderemos observar diferentes ordens de difração n , com $n = 1, 2, 3, \dots$, para diferentes ângulos θ . Se a radiação tiver um λ fixo, o número de direções com interferência construtiva será limitado.

Exemplo de determinação da estrutura de um cristal cúbico

Abordamos até aqui os principais conceitos que nos permitiram apresentar a lei de Bragg para o fenômeno da difração dos raios X. A utilidade prática desse fenômeno é de amplo espectro no estudo científico, e a compreensão desses conceitos é apenas um primeiro passo para o correto entendimento de técnicas como a cristalografia de raios X. Apesar do caráter introdutório, passamos agora a ilustrar através de um exemplo relativamente simples e familiar uma aplicação dos conceitos até aqui apresentados, na esperança que sirva de estímulo ao estudante.

Se pegarmos um porção do sal de cozinha NaCl de forma tal que possamos pulverizá-los apropriadamente em pequenos cristais com dimensões da ordem de 10^{-6}

m, e então colocarmos esta amostra em forma de pó na frente do feixe raios X (por exemplo, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), teremos a difração do feixe incidente para todas as direções que satisfazem a Equação (8). Se agora registrarmos os feixes difratados segundo a metodologia do *Método do Pó*⁶, obteremos um difratograma semelhante ao apresentado na Figura 8.

Nossa intenção é extrair informações estruturais da amostra a partir do difratograma da Figura 8, fazendo uso das informações até aqui descritas. Isto é possível porque cada material cristalino produz um espectro do pó característico, com posições e intensidades das linhas que dependem do arranjo estrutural de seus átomos. Para simplificar nossa análise, vamos aceitar *a priori* que a cela unitária do NaCl é cúbica ($a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Mas a indagação que queremos responder é: qual o valor do parâmetro a ? Note que conhecendo apenas o valor de a , podemos univocamente e de forma completa descrever a cela unitária desse sistema e, portanto, seu respectivo empacotamento.

O módulo do vetor recíproco $\mathbf{S} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ para uma cela unitária cúbica é dado por $|\mathbf{S}| = |\mathbf{a}^*| \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}$, de forma que a distância interplanar d_{hkl} para o sistema cúbico é dado por $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$. Se combinarmos essa expressão com a Equação (8) obteremos a seguinte expressão

$$\frac{\sin^2\theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\sin^2\theta}{N^2} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad (9)$$

onde $N^2 = (h^2 + k^2 + l^2)$ é sempre um número inteiro e $\lambda^2/4a^2$ é uma constante para o padrão de difração. Assim a Equação (9) correlaciona os índices hkl com os parâmetros da cela do cristal cúbico. O problema de encontrar o valor do parâmetro cristalino a para o composto NaCl pode então ser resolvido se encontrarmos um conjunto de números inteiros N^2 , que forneçam um quociente constante, quando dividimos os valores observados de $\sin^2\theta$ pelos correspondentes valores de N^2 . Para nosso exemplo específico, a combinação dos índices hkl que satisfazem uma condição de interferência construtiva, $F(\mathbf{h}) \neq 0$, são apenas aqueles que satisfazem a condição¹² $N^2 = (h^2 + k^2 +$

$l^2) = 3, 4, 8, 11$ etc. Podemos assim correlacionar o ângulo de difração com os respectivos índices hkl , conforme ilustrado na Tabela 1.

Tabela 1: Exemplo de como indexar o padrão de difração do NaCl.

Índice hkl	N^2	$\text{sen}^2\theta$	$\lambda^2/4a$	Parâmetro a
111	3	0,0560	0,0187	5,64 Å
200	4	0,0747	0,0187	5,64 Å
220	8	0,1496	0,0187	5,64 Å
311	11	0,2055	0,0187	5,64 Å

No exemplo apresentado pudemos encontrar o parâmetro cristalino $a = 5,64$ Å, para o cristal NaCl. A Figura 9 ilustra o empacotamento dos íons Na^+ e Cl^- de forma que cada espécie iônica está coordenada por seis outros íons de carga oposta. Agora podemos calcular, por exemplo, o volume da cela unitária e, através da massa molar e da constante de Avogadro N_A , calcular massa

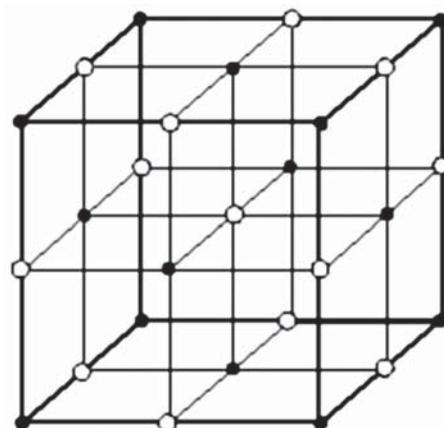


Figura 9: Representação esquemática do empacotamento dos íons Na^+ (esfera cheia) e Cl^- (esfera vazia) na cela unitária cúbica de face centrada. As esferas que representam os íons estão fora de escala. Como pode ser visto, cada íon de Cl^- está coordenado por seis outros íons de Na^+ , e vice-versa.

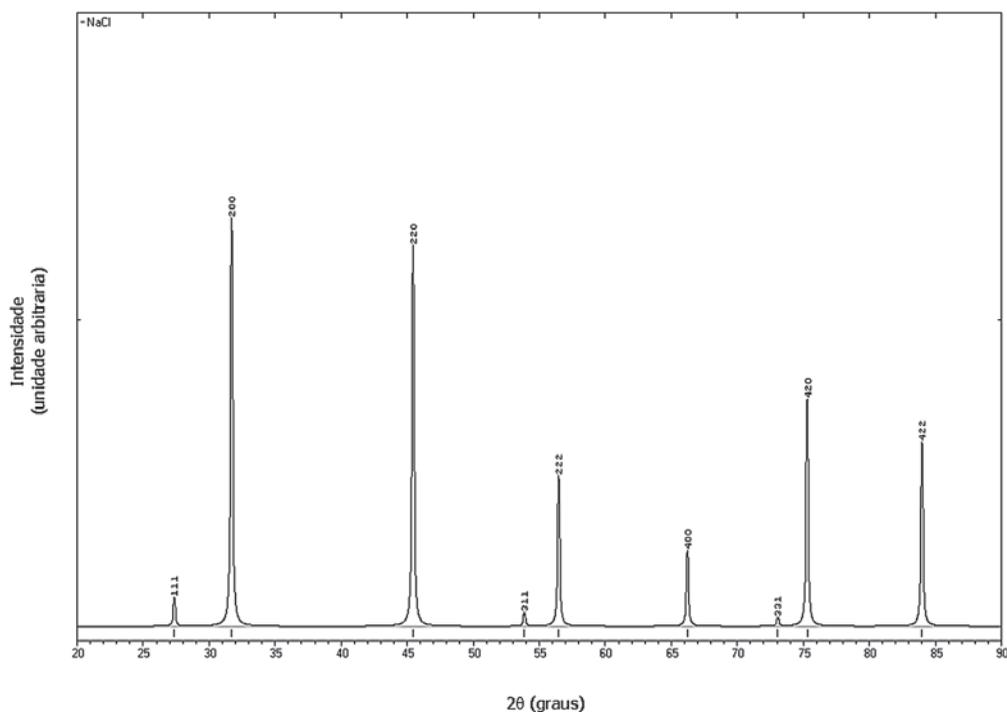


Figura 8: Difratograma do pó teórico obtido para o composto NaCl utilizando $\lambda = 1,54$ Å.

total dentro da cela, e assim podemos estimar a densidade volumétrica do composto NaCl. O volume da cela unitária será $V = a^3 = 179,40 \text{ \AA}^3 = 1,794 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$. Considerando que cada cela unitária contém quatro íons Na^+ e quatro Cl^- , correspondendo a uma massa molar total dentro da cela de 233,76 g/mol, obtemos a massa total dentro da cela, cujo valor é $233,76/N_A = 3,882 \times 10^{-22} \text{ g}$. A densidade do composto será então

$$d = \frac{\text{massa}_{\text{cela}}}{\text{volume}_{\text{cela}}} = \frac{3,882 \times 10^{-22} \text{ g}}{1,794 \times 10^{-22} \text{ cm}^3} = 2,16 \text{ g/cm}^3$$

Para uma análise mais rigorosa e aplicável ao problema geral de encontrar as posições dos átomos na cela unitária, que possibilita o conhecimento de quantas ligações cada átomo está envolvido e de qual suas distâncias e ângulos, dentre outras informações de interesse químico, é necessário uma análise mais cuidadosa das intensidades medidas, e será objeto de um próximo artigo.

Considerações finais

A intenção dos Bragg era a determinação das características estruturais dos sólidos cristalinos a partir dos padrões de difração obtidos da interação da radiação com a matéria. Assim o artifício utilizado na descrição da difração por W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg foi fenomenológico^{1,10}. É uma descrição simplificada do diagrama de von Laue apresentado na Figura 5. Podemos dizer que o trabalho dos Bragg marca o nascimento da difratometria de raios X, de grande interesse para identificação dos elementos químicos presentes em uma amostra, e o uso da difração para obtenção de estruturas moleculares e cristalinas. Assim como através da difração da luz visível podemos observar as franjas de Young e calcular a separação entre as fendas³, também podemos, através da difração de raios X, observar o padrão de difração e reconstruir o retículo associado ao ordenamento dos átomos no cristal. Os méritos e qualidade desse trabalho deram a eles, pai e filho, o Prêmio Nobel de Física de 1915.

Uma análise cuidadosa da Figura 2 nos convence que

somente em algumas direções particulares a diferença $\overline{OB} - \overline{AM}$ será um número inteiro de comprimentos de onda e portanto suas contribuições serão construtivas. O uso corrente do modelo analítico de Bragg como tal deve incluir a ênfase de conceitos como: (1) partículas carregadas aceleradas emitem radiação em todas as direções; (2) princípio de Huygens; (3) princípio de superposição linear representado pela Equação (3); (4) interferência construtiva e destrutiva, entre outros. Assim fazemos uma distinção entre modelo e realidade, e de forma contextualizada e potencialmente significativa, deixamos claro que são restritos aos modelos: (1) a reflexão dos raios X pelos planos reticulares e (2) a distribuição dos átomos em famílias de planos.

Do ponto de vista educacional, um recurso que pode ser útil na ênfase correta dos conceitos são os *mapas conceituais*¹¹. Essa técnica sugere a construção de um mapa de conceitos em forma de organograma, onde organizamos, de forma lógica e com significados bem estabelecidos, um *layout* do assunto em questão. Um exemplo ilustrativo encontra-se na Figura 1. Dessa forma, cada hierarquia estabelecida no organograma de conceitos tem significado, e pode facilitar a distinção entre o que é modelo e o que é realidade. Claro que este recurso instrucional é uma entre as muitas técnicas disponíveis que objetivam facilitar a assimilação correta e precisa dos conceitos envolvidos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP, ao CNPq e à PrP/UEG pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. W. L. Bragg. *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1912, 17(1) 43.
2. Max von Laue. *Concerning the detection of X-ray interferences*, In: Nobel Lectures – Physics 1901-1921. Elsevier Publishing Company. London, 1967.
3. André Guinier. *A estrutura da matéria: do céu azul ao material plástico*. Edusp, São Paulo, 1996.

4. Cambridge Structural Database. *Cambridge Structural Data Center*. 12 Union Road, Cambridge, England, 2002.
5. Protein Data Bank. <http://www.rcsb.org/pdb/>, acessada em 31/05/2007.
6. Cullity, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Massachusetts, 1978.
7. Stout, G. & Jensen, L. H. *X-ray structure determination – A practical guide*. The Macmillan Company. London, 1989, 2a. Edição.
8. Schwarzenbach, D. *Crystallography*. John Wiley e Sons. Chichester, 1996.
9. W. H. Bragg & W. L. Bragg. *The crystalline state – Vol. 1*. G. Bell and Sons Ltd. London, 1949.
10. W. H. Bragg & W. L. Bragg. *Proc. Roy. Soc. London*. (A) 88, 1913.
11. Moreira, M. A. *Atividade docente na universidade: alternativas instrucionais*. FURG. Porto Alegre, 1985.
12. Alguns inteiros não são permitidos para N^2 , tais como 7, 15, 23, 28, 31 etc., porque não podem ser formados pela soma de três inteiros quadráticos. Adicionalmente, o conjunto de números inteiros permitidos é particular para o tipo do retículo de Bravais do sistema cristalino. No exemplo em questão, o retículo é cúbico centrado

na face com inteiros permitidos $N^2 = 3, 4, 8, 11, 12, 16$ etc.

Hamilton B. Napolitano^{1,2*},
Ademir J. Camargo¹,
Yvonne P. Mascarenhas³, Ivo
Vencato^{1,4} e Carlito Lariucci⁴

¹ Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, UEG, CP 459, CEP 75001-970, Anápolis, GO, Brasil

² Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, CEP 75113-630, Anápolis, GO, Brasil

³ Centro de Biotecnologia Molecular Estrutural, Instituto de Física de São Carlos, USP, Av. Trabalhador São Carlense, 400, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brasil

⁴ Instituto de Física, UFG, Caixa Postal 131, Campus Samambaia, CEP 74001-970, Goiânia, GO, Brasil

* E-mail: hamilton@ueg.br