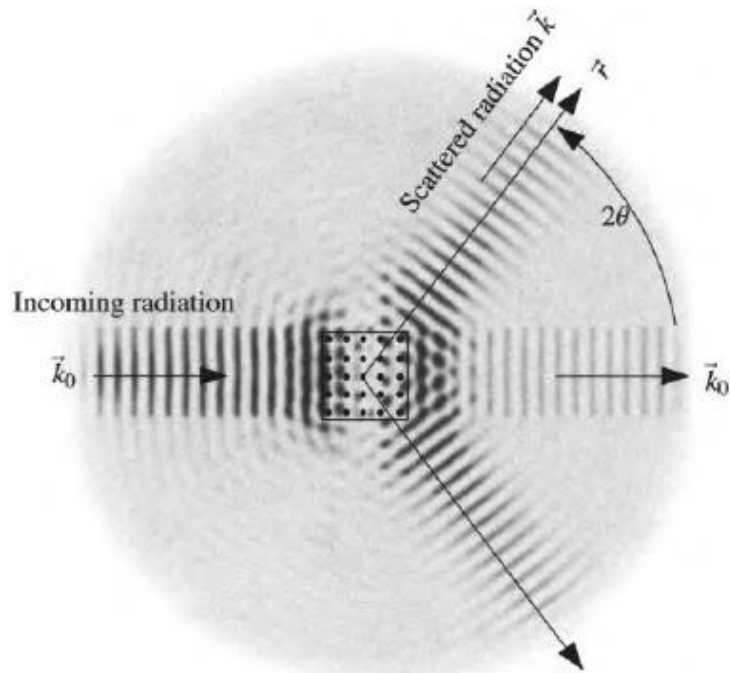
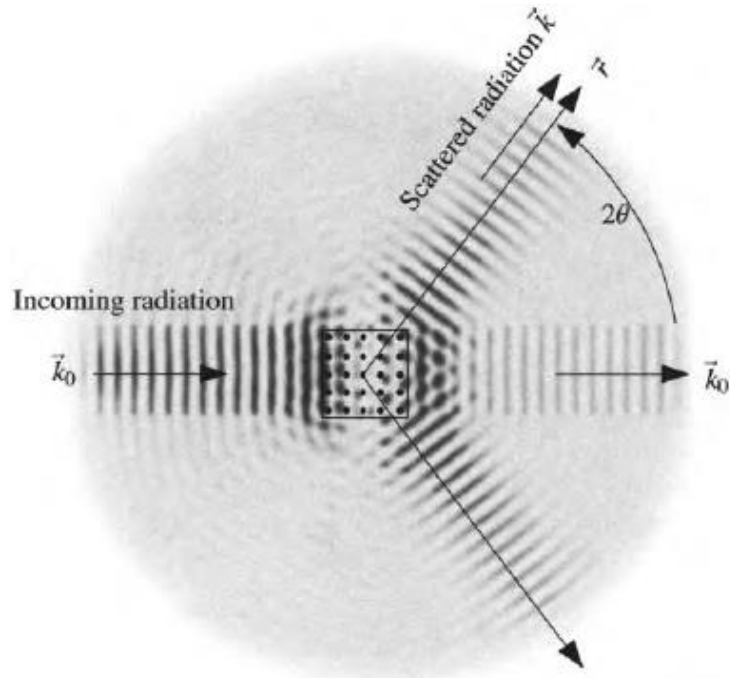


# Difração de raios-X

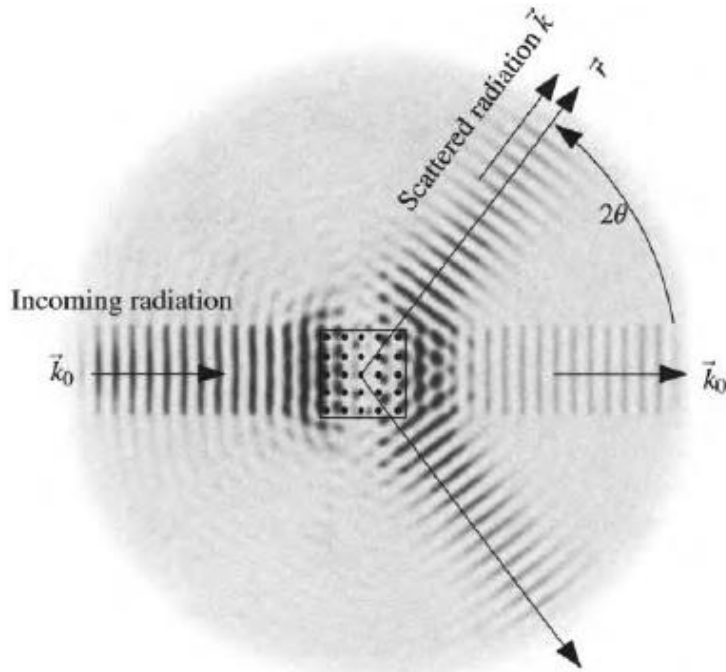


# Difração de raios-X



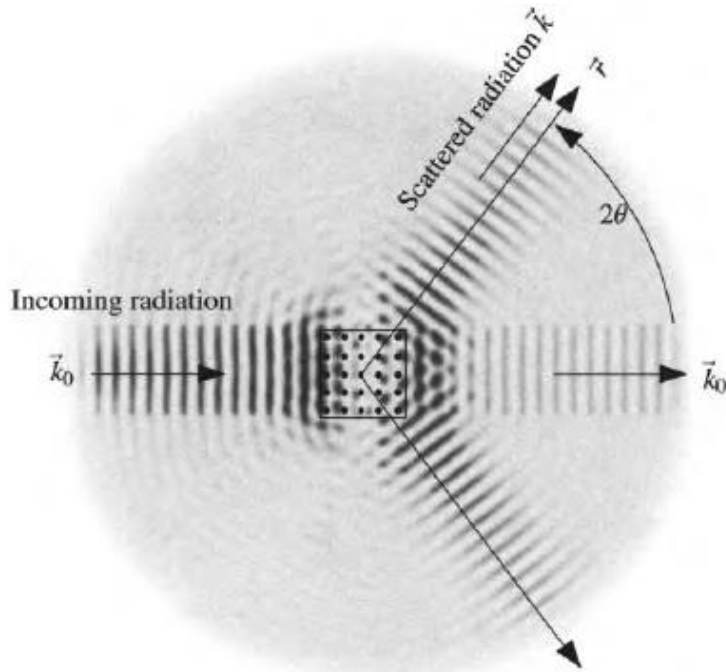
- Raios-X ( $E = \hbar\omega \approx 10^3$  eV)

# Difração de raios-X

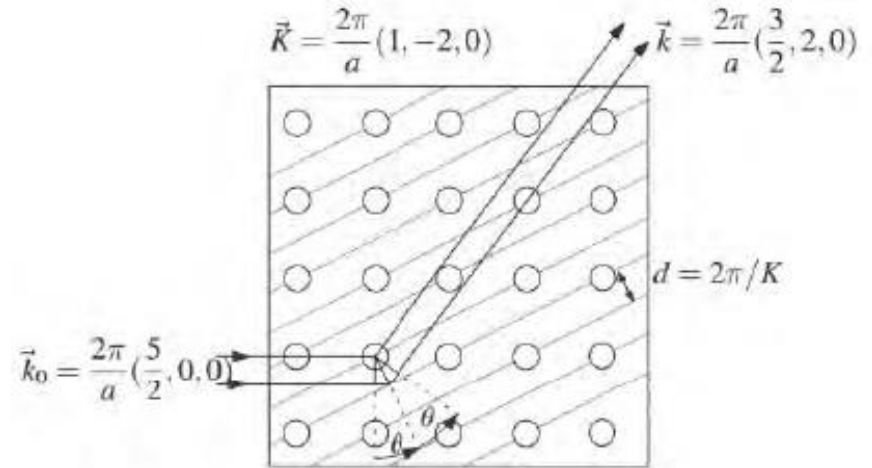


- Raios-X ( $E = \hbar\omega \approx 10^3$  eV)
- Elétrons ( $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \approx 10 - 10^3$  eV)
- Neutros ( $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \approx 0.1 - 1$  eV)

# Difração de raios-X

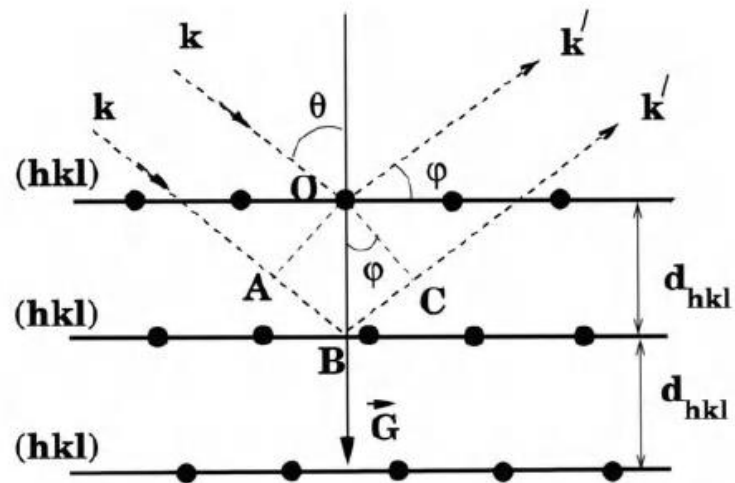
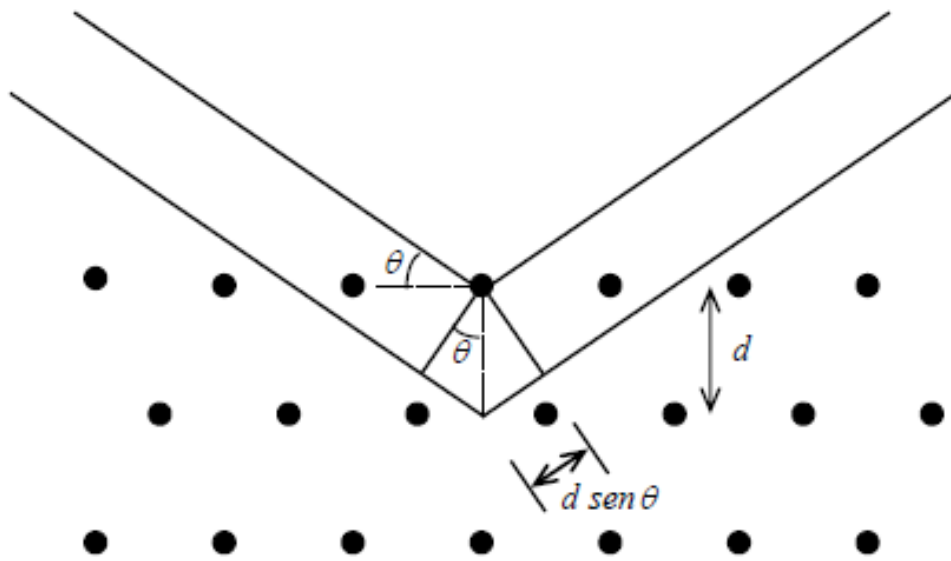


As direções de espalhamento estão intrinsecamente ligadas aos planos cristalinos.



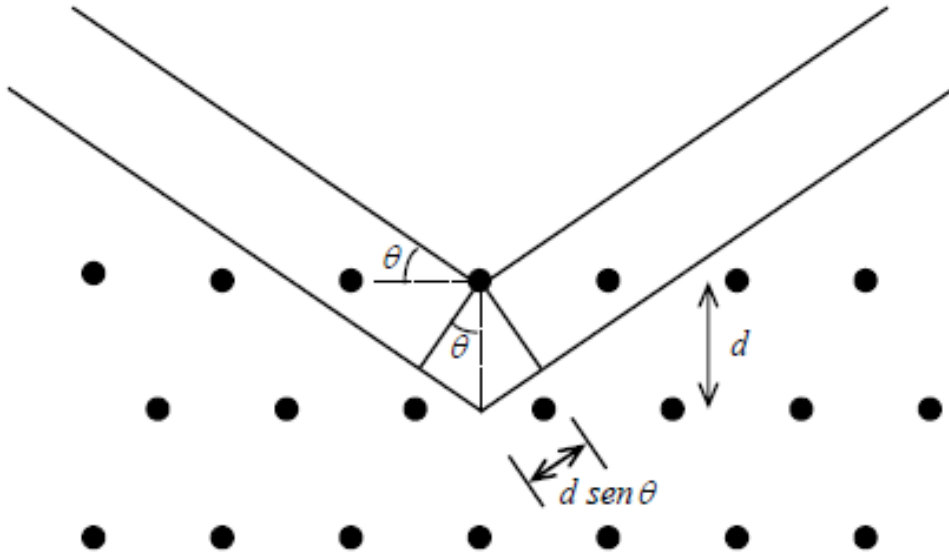
# Difração de raios-X

## Lei de Bragg



# Difração de raios-X

Lei de Bragg

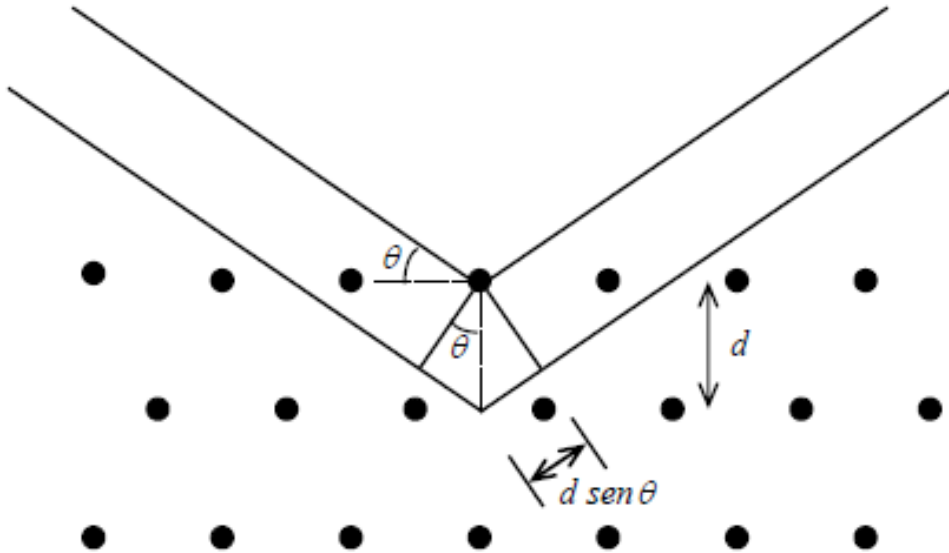


Condição para  
interferência construtiva

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

# Difração de raios-X

Lei de Bragg



Condição para  
interferência construtiva

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

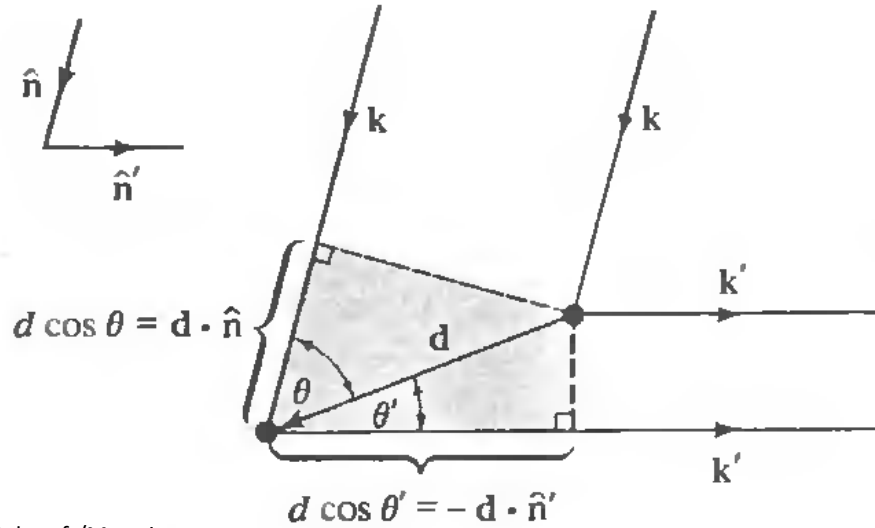
Dificuldades de se trabalhar na  
formulação de Bragg:

- Há infinitas escolhas de planos cristalinos;
- Múltiplos espalhamentos dos planos.

# Difração de raios-X

## Formulação de von Laue

Espalhamento elástico.



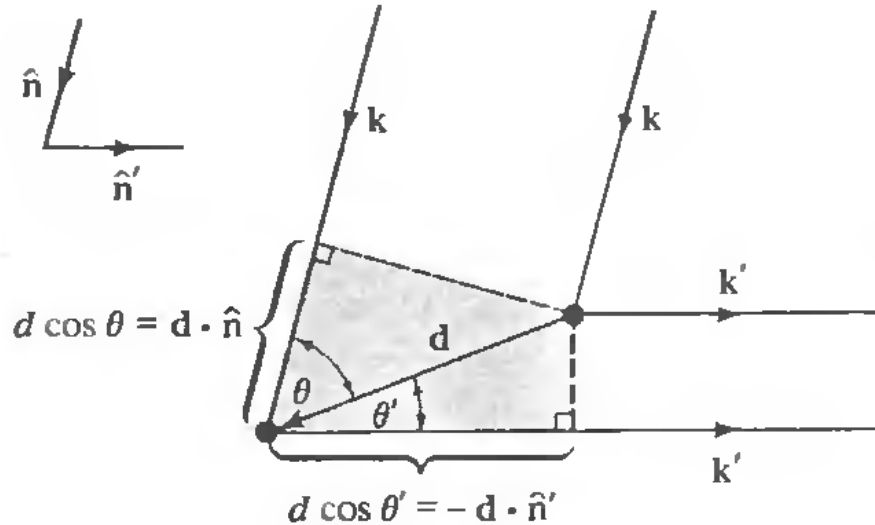


# Difração de raios-X

## Formulação de von Laue

Espalhamento elástico.

$$\vec{k}' = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}', \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}$$

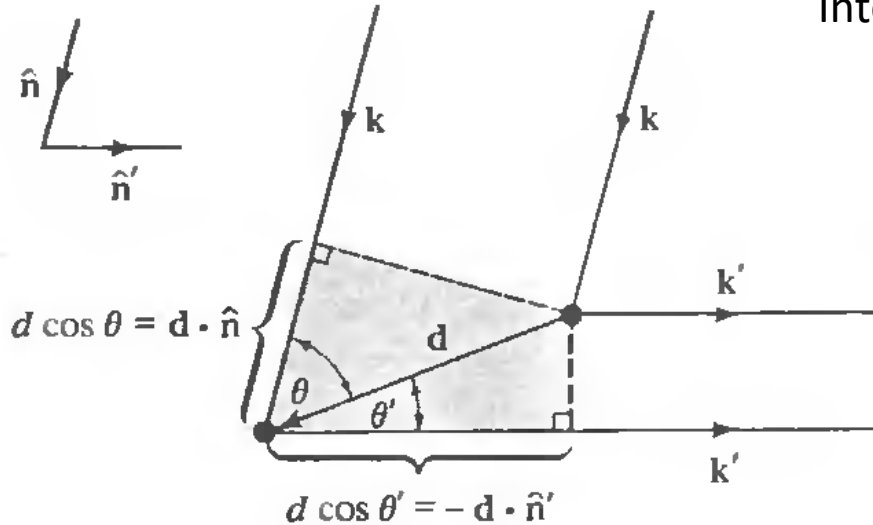


# Difração de raios-X

## Formulação de von Laue

Espalhamento elástico.

$$\vec{k}' = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}', \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}$$



Interferência construtiva devido a dois sítios:

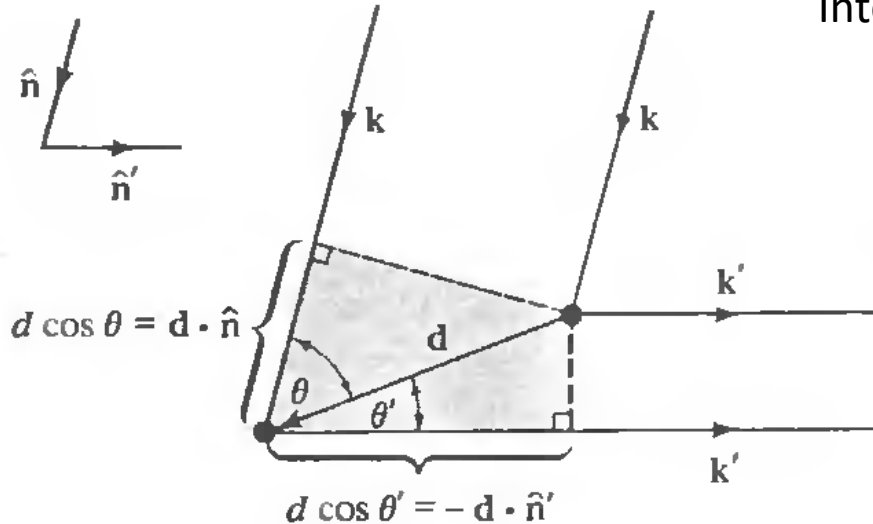
$$\vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') = m\lambda \quad (m \in \mathbb{Z})$$

# Difração de raios-X

## Formulação de von Laue

Espalhamento elástico.

$$\vec{k}' = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}', \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}$$



Interferência construtiva devido a dois sítios:

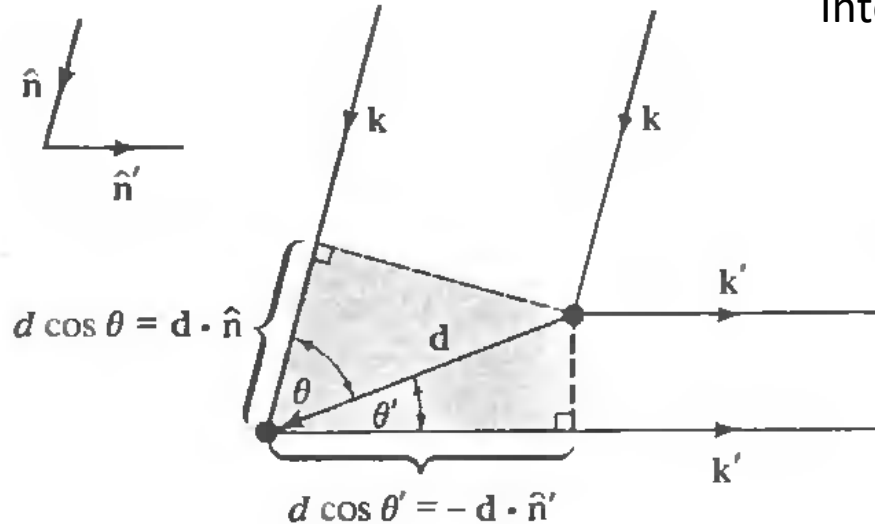
$$\vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') = m\lambda \quad (m \in \mathbb{Z})$$

$$\vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m$$

# Difração de raios-X

## Formulação de von Laue

Espalhamento elástico.



Ashcroft/Mermin

$$\vec{k}' = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}', \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}$$

Interferência construtiva devido a dois sítios:

$$\vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') = m\lambda \quad (m \in \mathbb{Z})$$

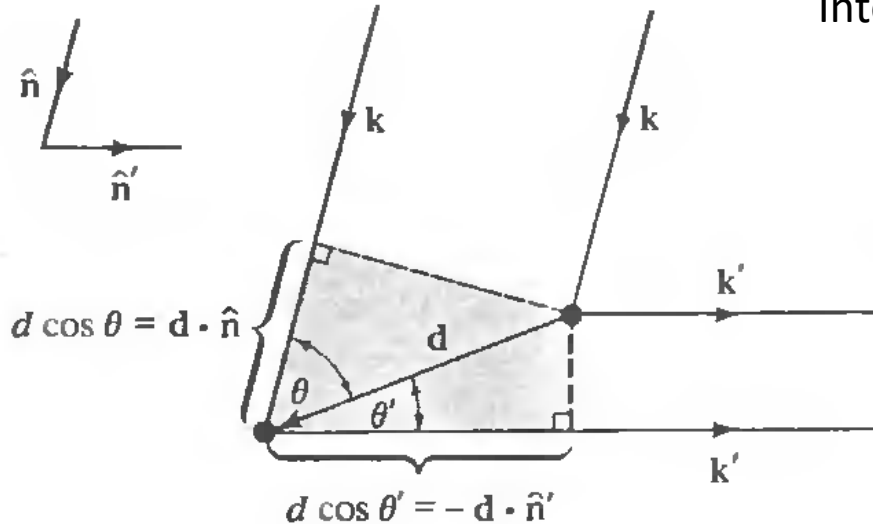
$$\vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m$$

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi m \quad (m \text{ inteiro}).$$

# Difração de raios-X

## Formulação de von Laue

Espalhamento elástico.



Ashcroft/Mermin

$$\vec{k}' = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}', \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}$$

Interferência construtiva devido a dois sítios:

$$\vec{d} \cdot (\hat{\mathbf{n}} - \hat{\mathbf{n}}') = m\lambda \quad (m \in \mathbb{Z})$$

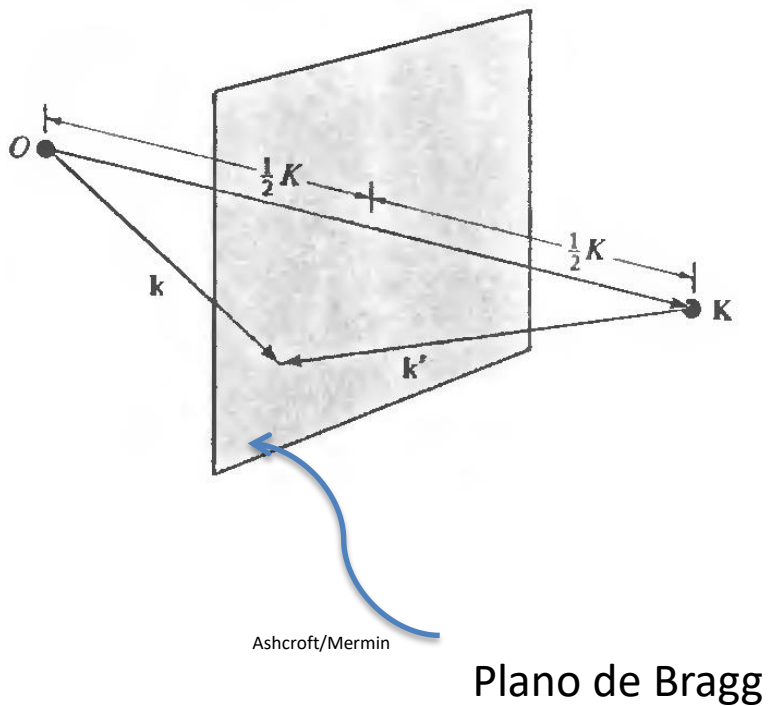
$$\vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m$$

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi m \quad (m \text{ inteiro}).$$

$\vec{k} - \vec{k}'$  deve ser um vetor da rede recíproca!!

# Difração de raios-X

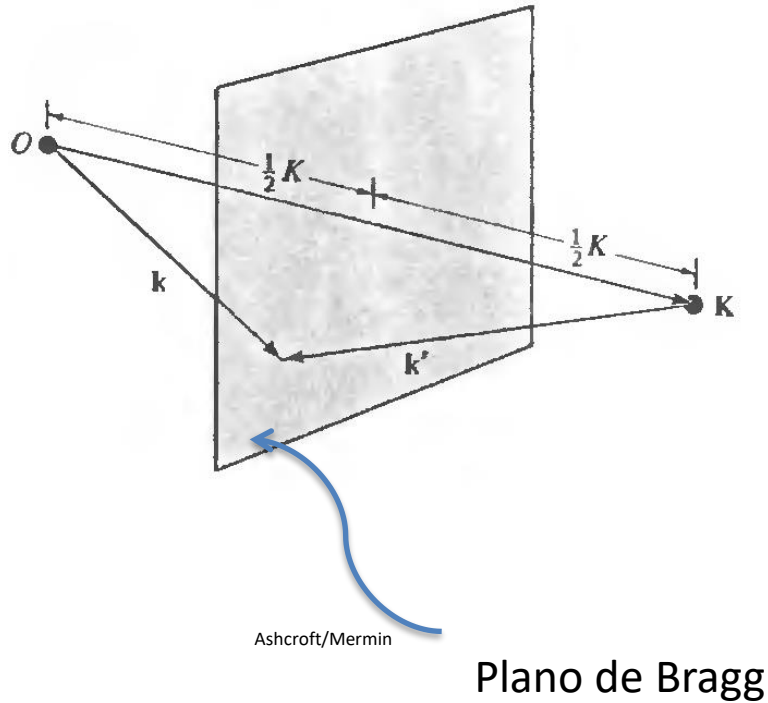
- Representação geométrica



$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G}$$

# Difração de raios-X

- Representação geométrica



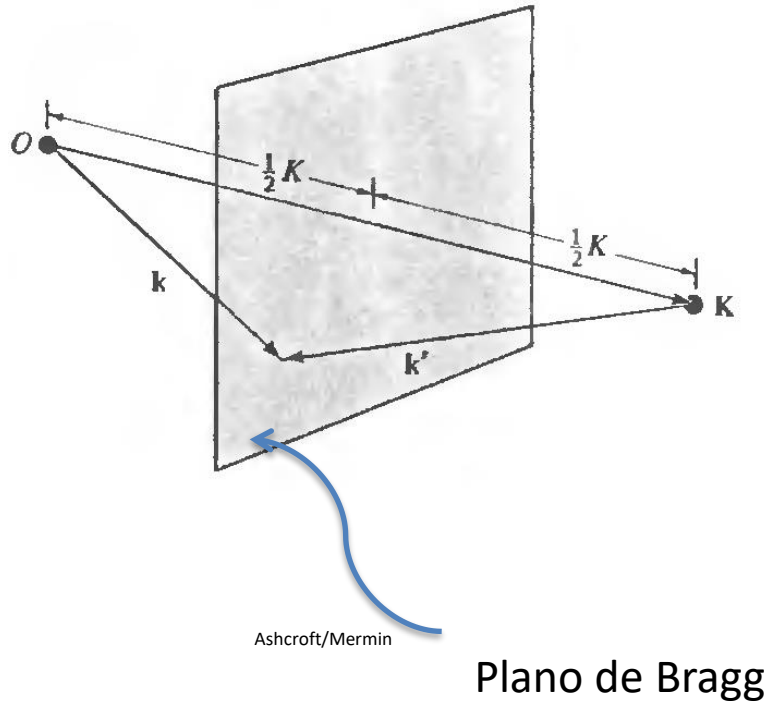
$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G}$$

$$|\vec{k}_f - \vec{k}_i| = |\vec{G}|$$

$$|\vec{k}_f - \vec{k}_i|^2 = |\vec{G}|^2$$

# Difração de raios-X

- Representação geométrica



$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G}$$

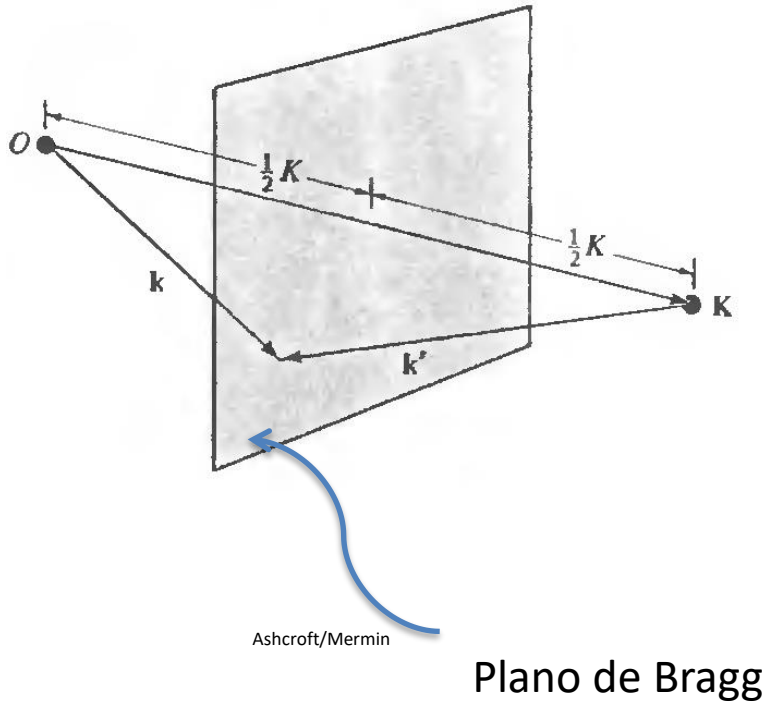
$$|\vec{k}_f - \vec{k}_i| = |\vec{G}| \quad |\vec{k}_f - \vec{k}_i|^2 = |\vec{G}|^2$$

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



# Difração de raios-X

- Representação geométrica



$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G}$$

$$|\vec{k}_f - \vec{k}_i| = |\vec{G}| \quad |\vec{k}_f - \vec{k}_i|^2 = |\vec{G}|^2$$

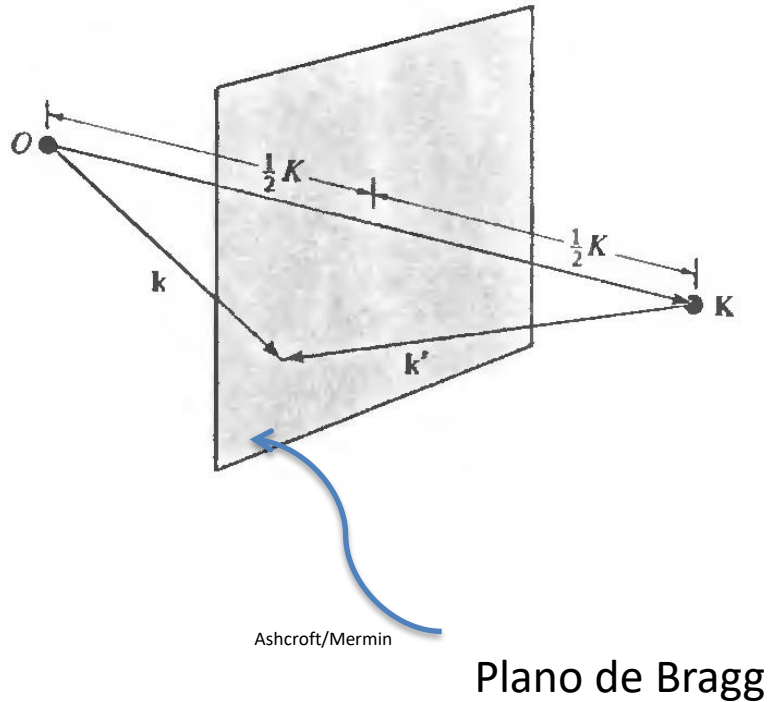
$$2k^2 - 2\vec{k}_i \cdot \vec{k}_f = |\vec{G}|^2$$

$$2k^2[1 - \cos(2\theta)] = |\vec{G}|^2$$

$$4k^2 \sin^2(\theta) = |\vec{G}|^2$$

# Difração de raios-X

- Representação geométrica



$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G}$$

$$|\vec{k}_f - \vec{k}_i| = |\vec{G}| \quad |\vec{k}_f - \vec{k}_i|^2 = |\vec{G}|^2$$

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

$$2k^2[1 - \cos(2\theta)] = |\vec{G}|^2$$

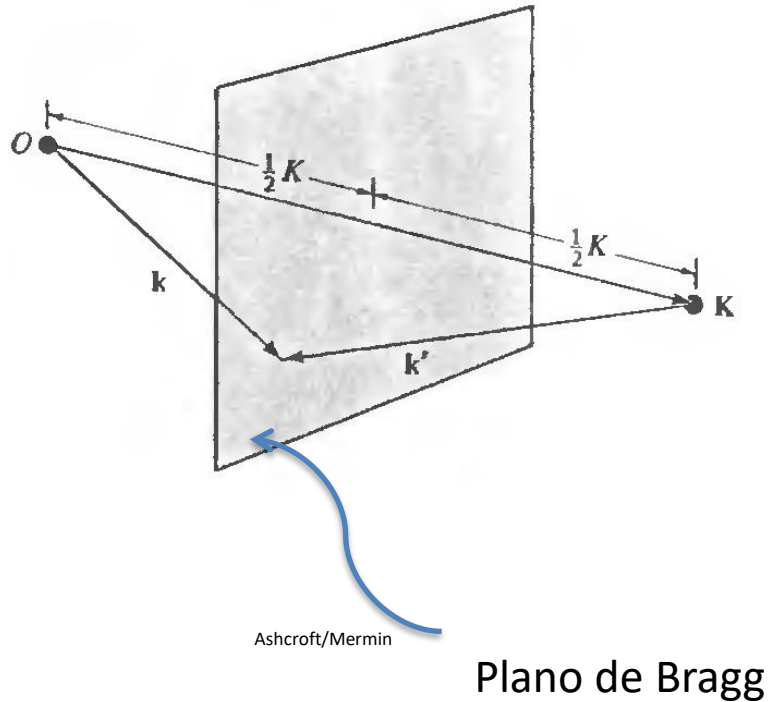
$$4k^2 \sin^2(\theta) = |\vec{G}|^2$$

$$|\vec{k}_f - \vec{k}_i| = 2k \sin \theta = |\vec{G}| = m \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

$$2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta = m \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

# Difração de raios-X

- Representação geométrica



$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G}$$

$$|\vec{k}_f - \vec{k}_i| = |\vec{G}| \quad |\vec{k}_f - \vec{k}_i|^2 = |\vec{G}|^2$$

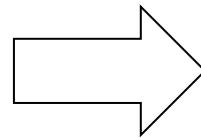
$$2k^2 - 2\vec{k}_i \cdot \vec{k}_f = |\vec{G}|^2$$

$$2k^2[1 - \cos(2\theta)] = |\vec{G}|^2$$

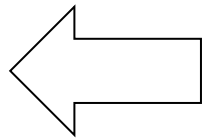
$$4k^2 \sin^2(\theta) = |\vec{G}|^2$$

$$|\vec{k}_f - \vec{k}_i| = 2k \sin \theta = |\vec{G}| = m \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

$$2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta = m \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$



$$2 d_{hkl} \sin \theta = m\lambda$$



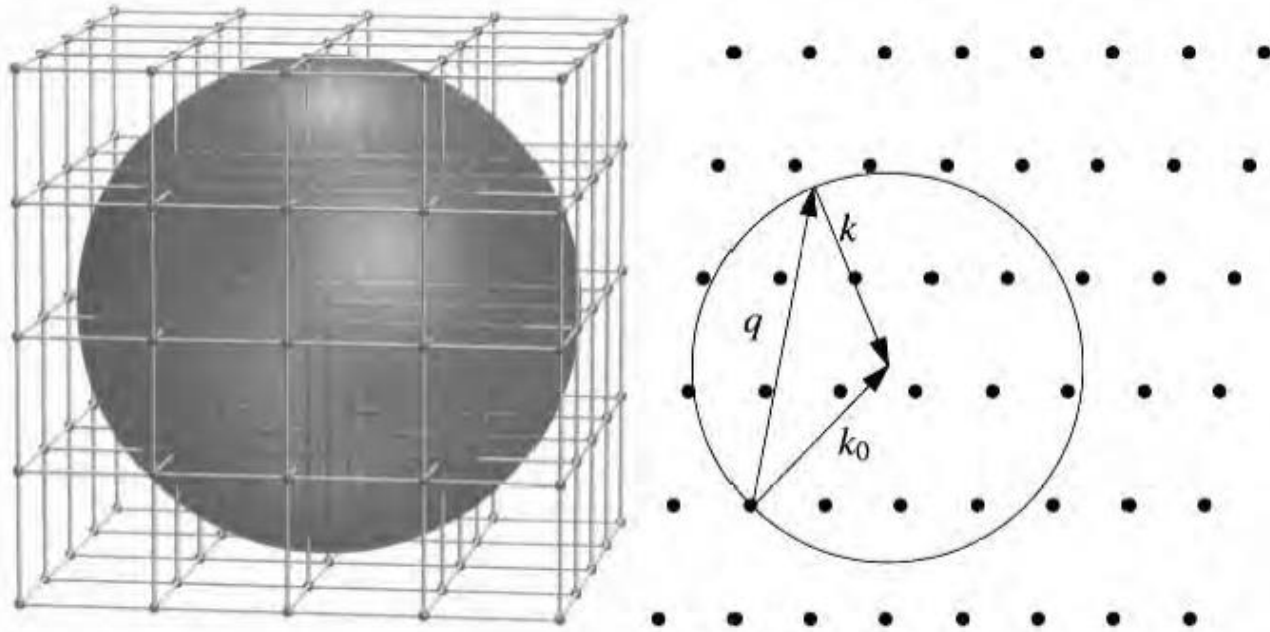
# Intuição sobre rede recíproca



<https://www.youtube.com/watch?v=DFFU39A3fPY>

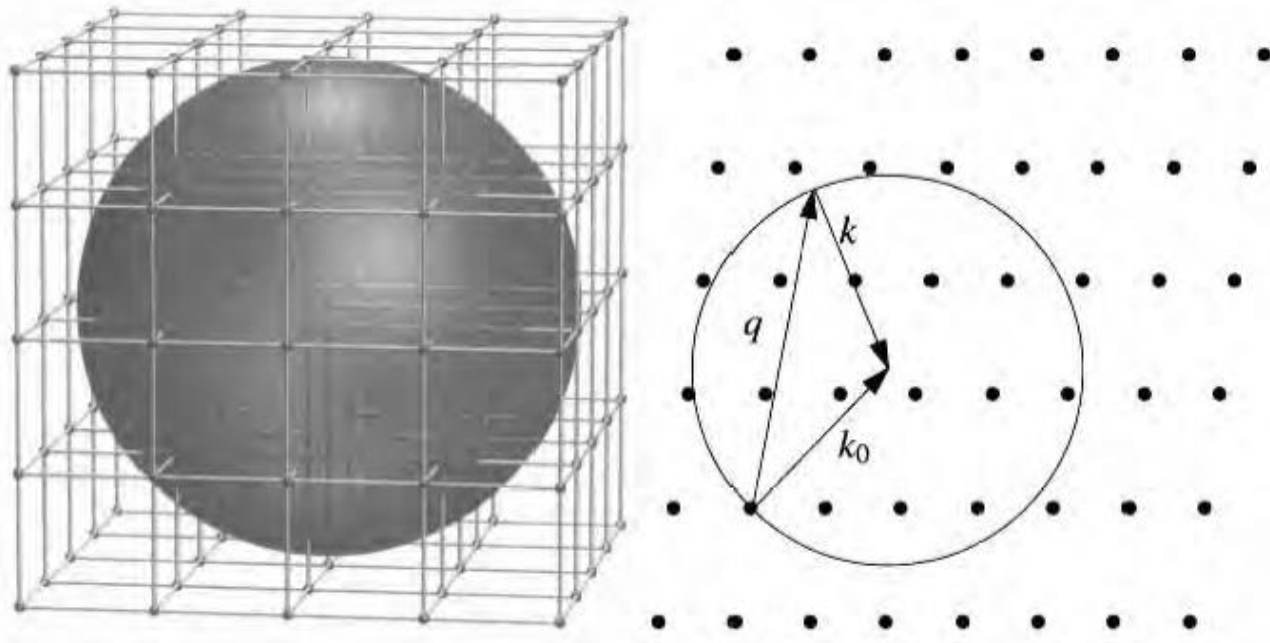
# Esfera de Ewald

- Representação geométrica para interferência construtiva



# Esfera de Ewald

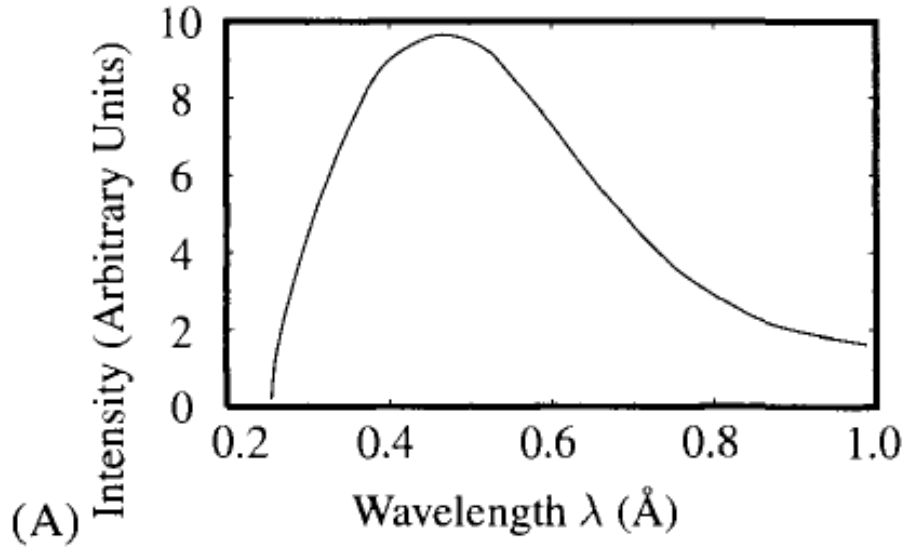
- Representação geométrica para interferência construtiva



Não é muito provável que haja um ponto da rede recíproca na esfera de Ewald!

# Métodos experimentais

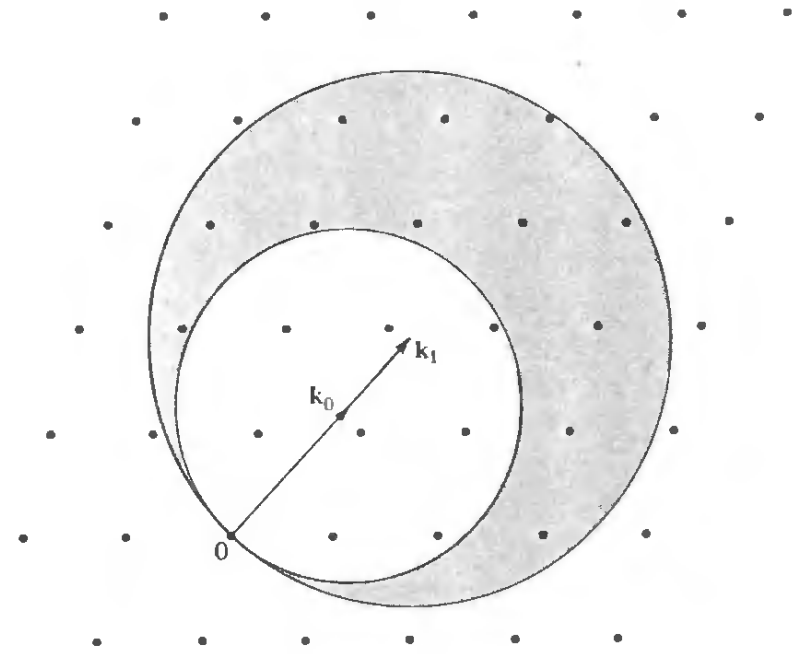
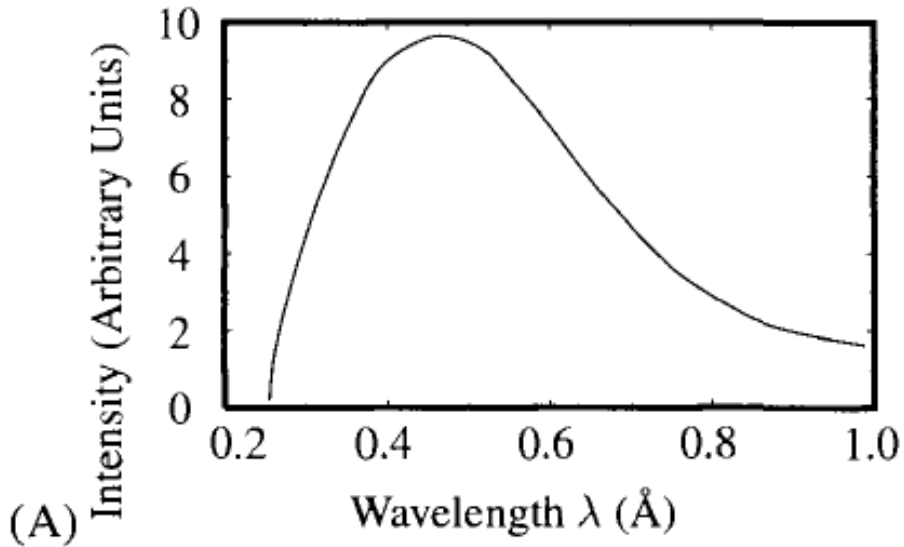
- Método de Laue



# Métodos experimentais

- Método de Laue

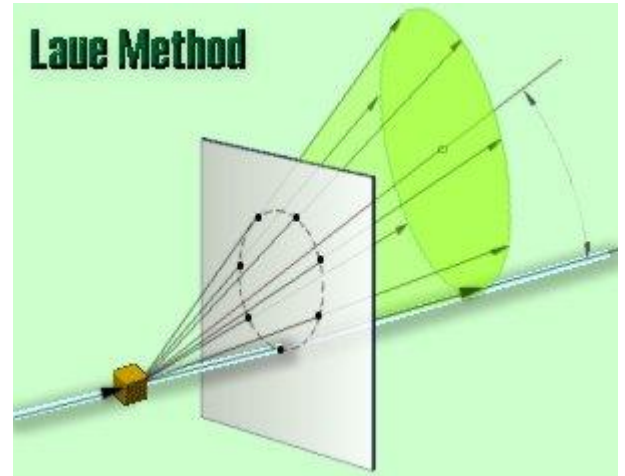
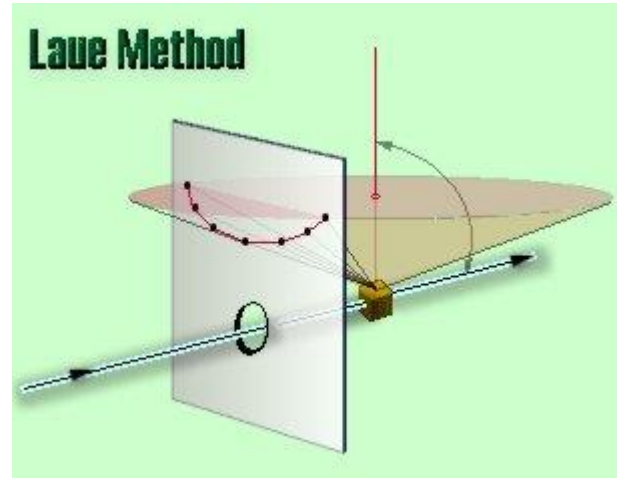
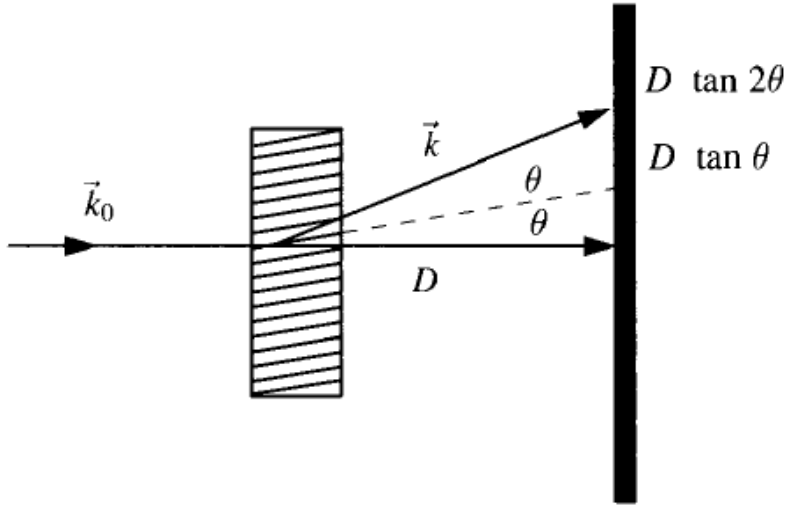
$$2 d_{hkl} \sin \theta = m\lambda$$





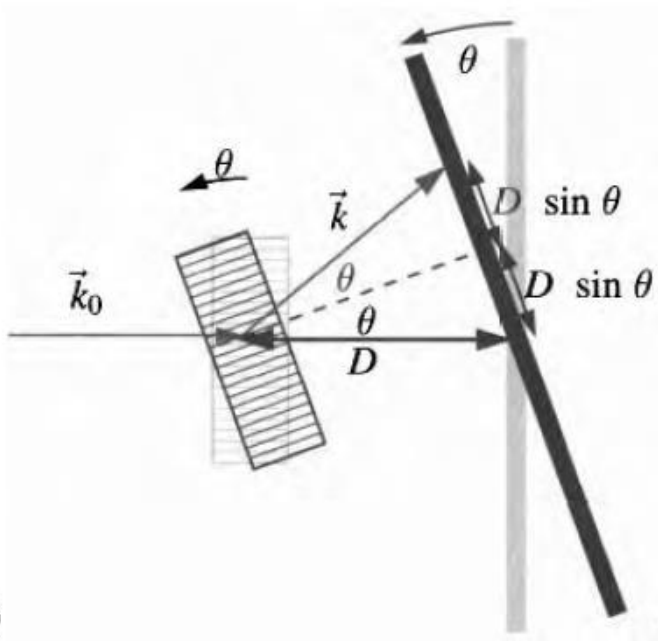
# Métodos experimentais

- Método de Laue



# Métodos experimentais

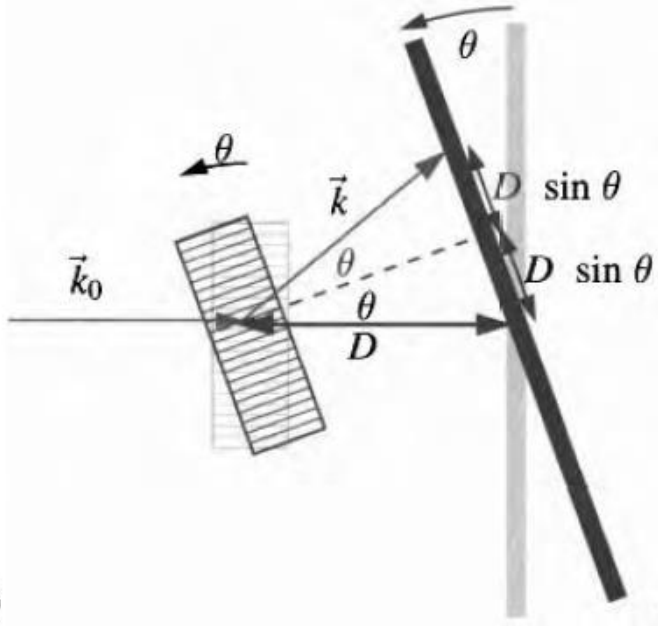
- Método do cristal girante



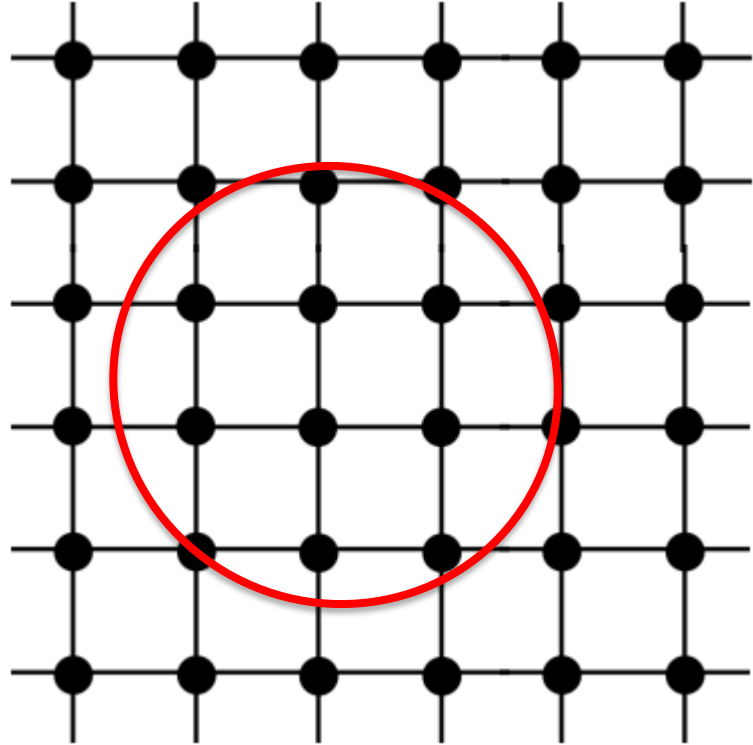
(A)

# Métodos experimentais

- Método do cristal girante

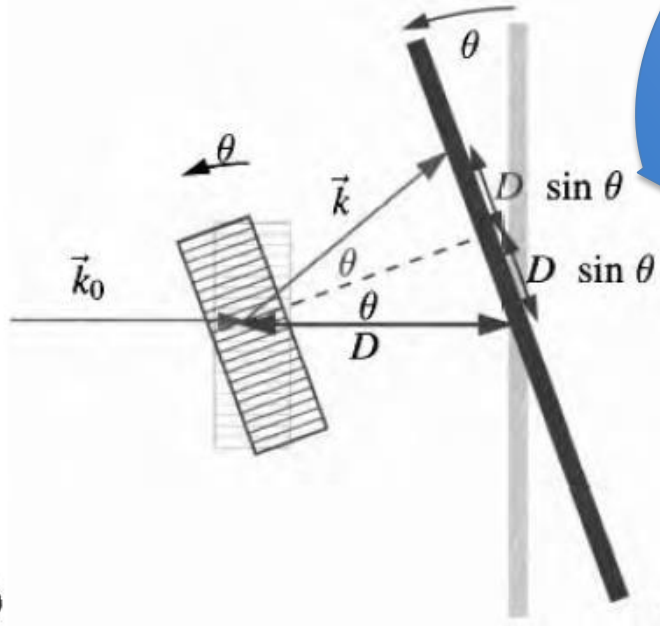


(A)

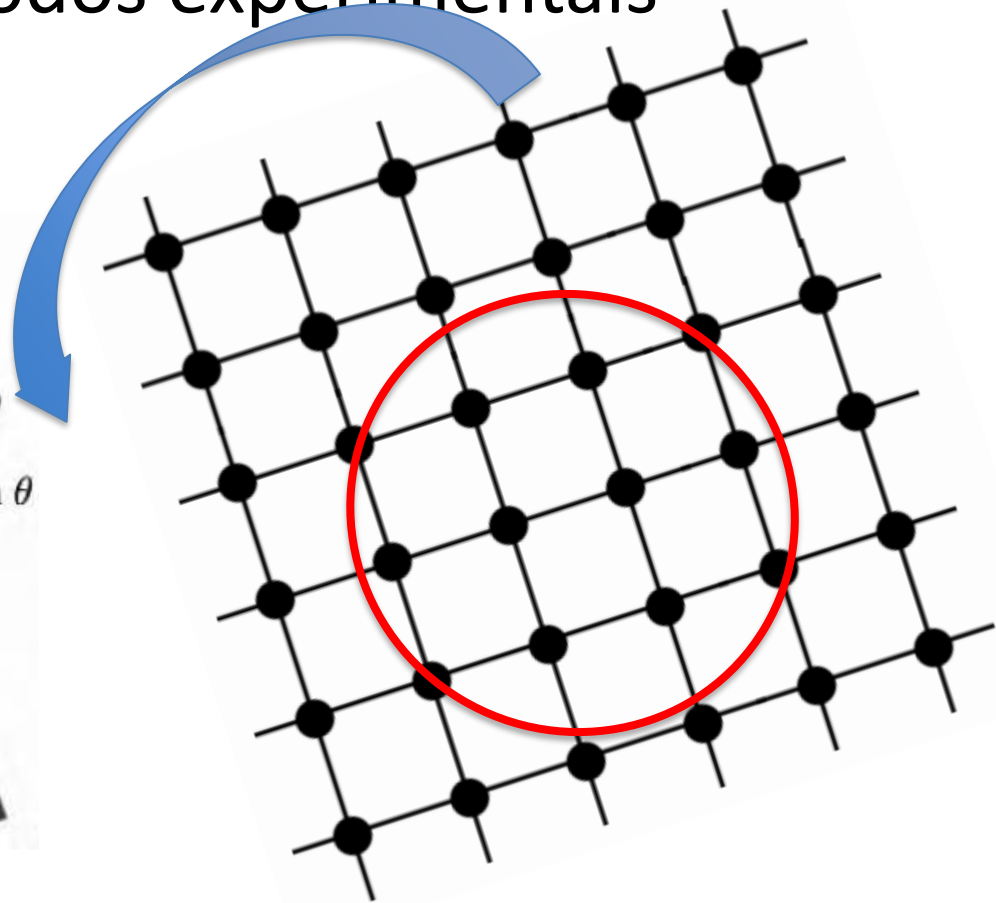


# Métodos experimentais

- Método do cristal girante

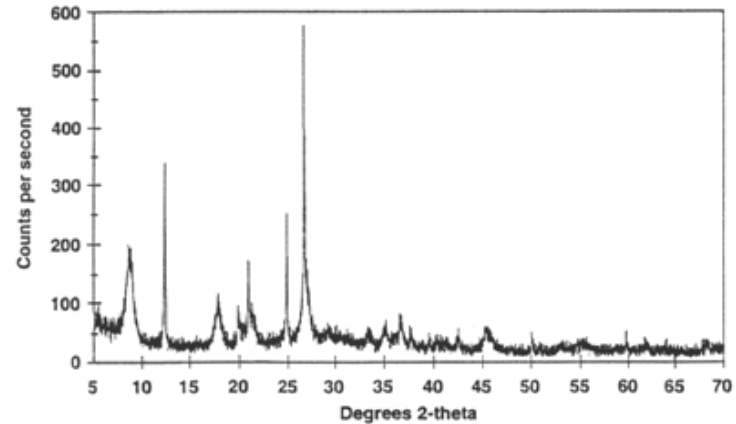
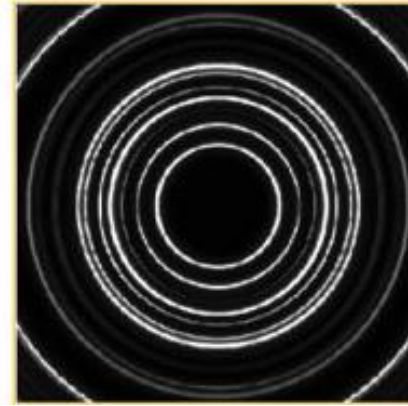
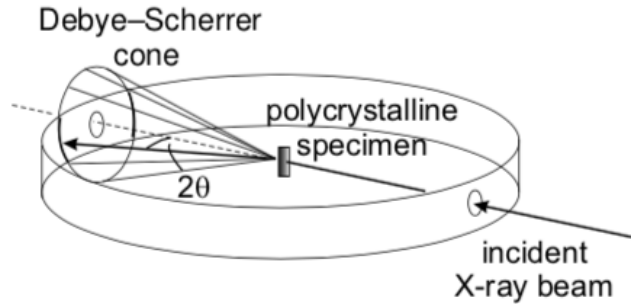


(A)



# Métodos experimentais

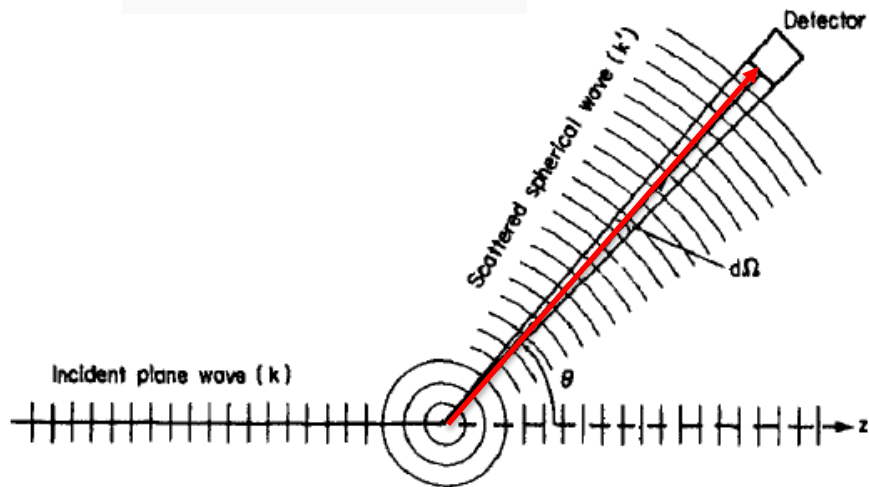
- Difração de pó (Método de Debye-Scherrer)



# Difração como um problema de espalhamento

Espalhamento elástico de por um potencial  $V(r)$ :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2$$

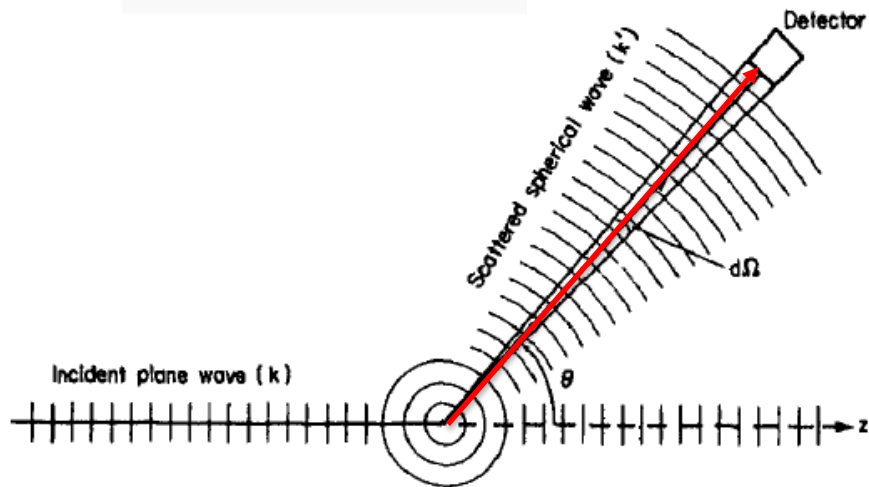


# Difração como um problema de espalhamento

Espalhamento elástico de por um potencial  $V(r)$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + (V - E)\psi(\mathbf{r}) = 0$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2$$



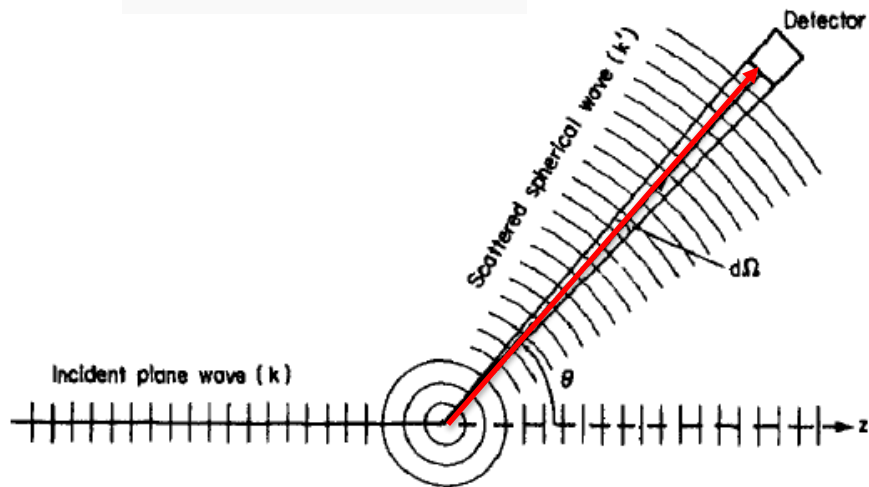
# Difração como um problema de espalhamento

Espalhamento elástico de por um potencial  $V(r)$ :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + (V - E)\psi(\mathbf{r}) = 0$$

$$\psi \approx Ae^{-i\omega t} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + f(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 r}}{r} \right]$$





# Difração como um problema de espalhamento

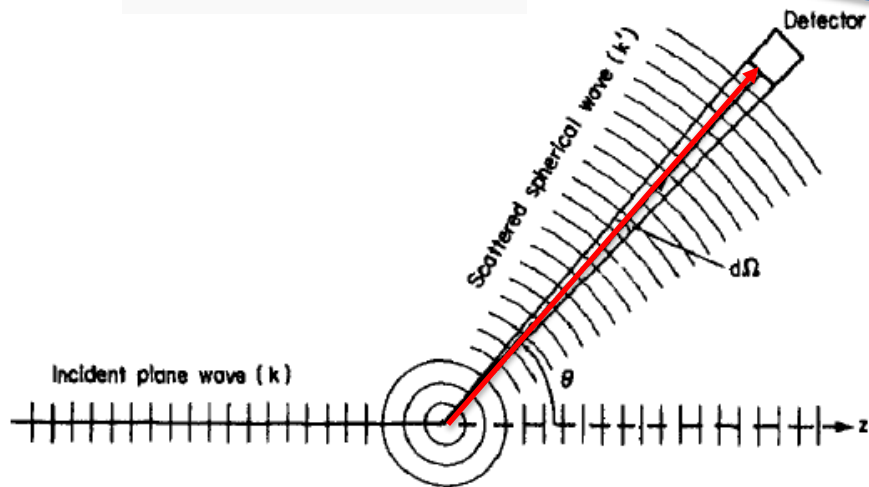
Espalhamento elástico de por um potencial  $V(r)$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + (V - E)\psi(\mathbf{r}) = 0$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2$$

$$\psi \approx Ae^{-i\omega t} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + f(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 r}}{r} \right]$$

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$$



# Difração como um problema de espalhamento

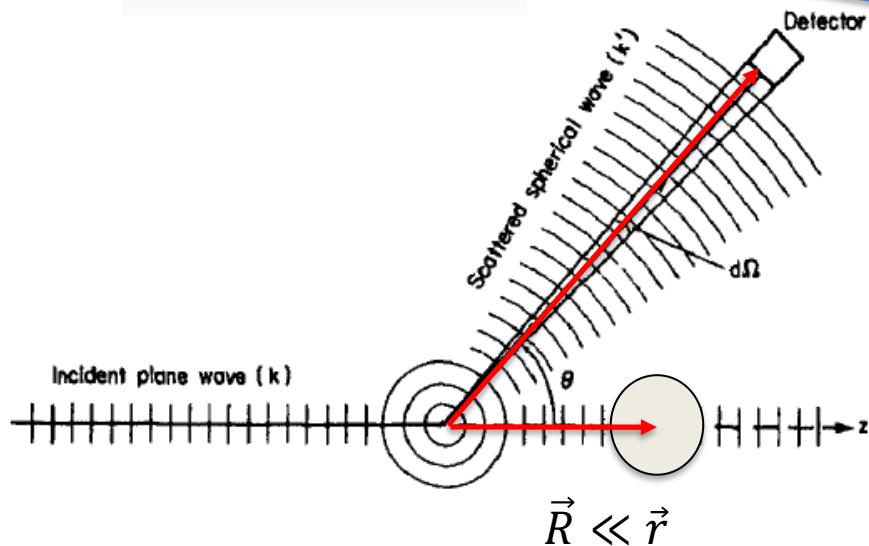
Espalhamento elástico de por um potencial  $V(r)$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + (V - E)\psi(\mathbf{r}) = 0$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2$$

$$\psi \approx Ae^{-i\omega t} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + f(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 r}}{r} \right]$$

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$$



Se o centro espalhador não estiver na origem, mas deslocado de  $R$ , então

# Difração como um problema de espalhamento

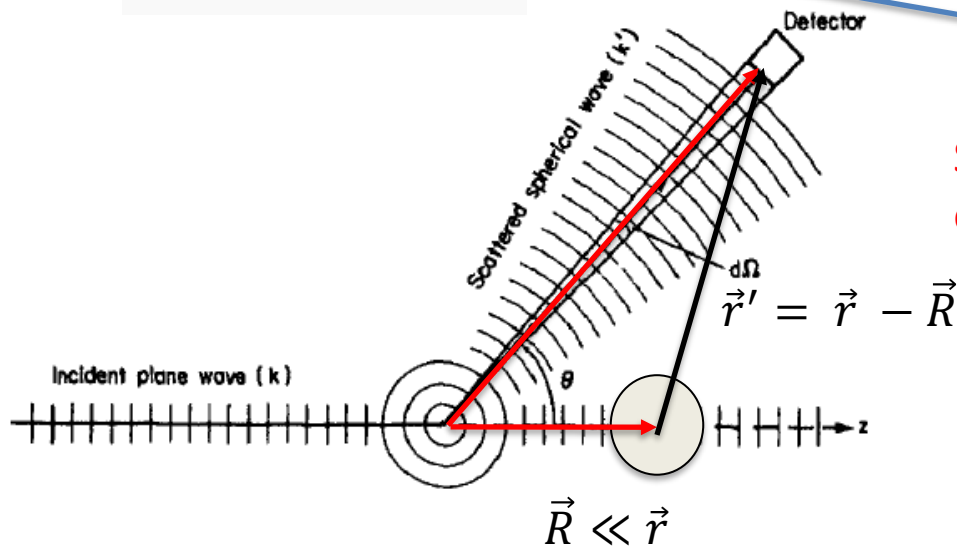
Espalhamento elástico de por um potencial  $V(r)$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + (V - E)\psi(\mathbf{r}) = 0$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2$$

$$\psi \approx Ae^{-i\omega t} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + f(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 r}}{r} \right]$$

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$$



Se o centro espalhador não estiver na origem, mas deslocado de  $R$ , então

# Difração como um problema de espalhamento

Espalhamento elástico de por um potencial  $V(r)$ :

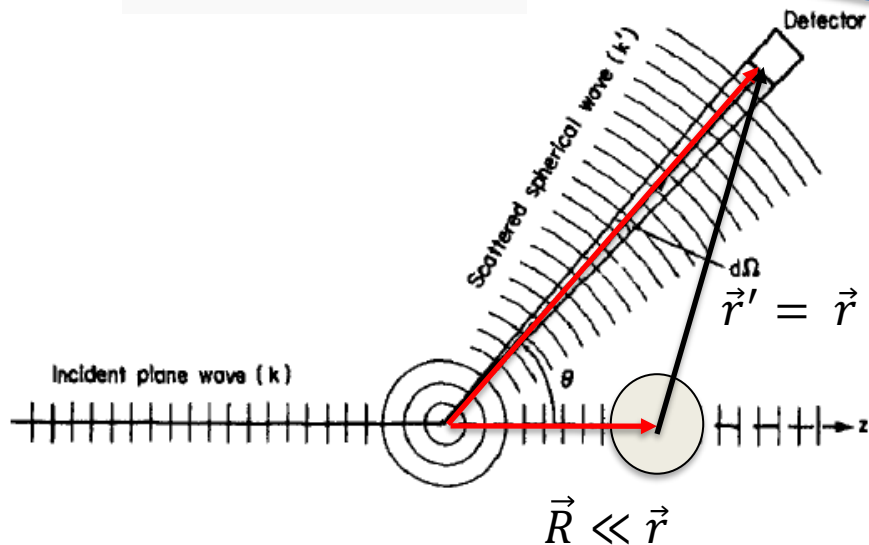
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + (V - E)\psi(\mathbf{r}) = 0$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2$$

$$\psi \approx Ae^{-i\omega t} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + f(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 r}}{r} \right]$$

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$$

Se o centro espalhador não estiver na origem, mas deslocado de  $R$ , então



$$\psi \sim Ae^{-i\omega t} e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{R}} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot (\vec{r} - \vec{R})} + f(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 |\vec{r} - \vec{R}|}}{|\vec{r} - \vec{R}|} \right]$$

# Difração como um problema de espalhamento

Espalhamento elástico de por um potencial  $V(r)$ :

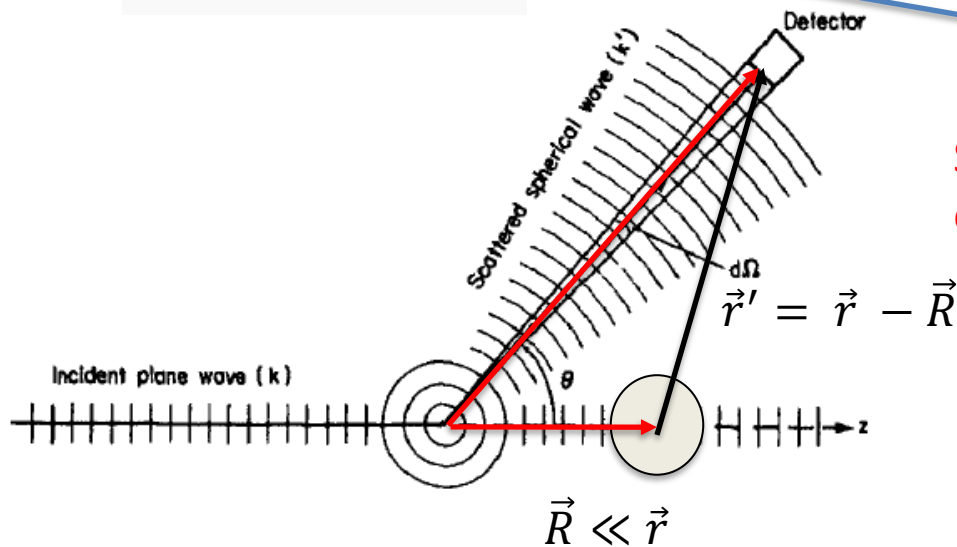
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + (V - E)\psi(\mathbf{r}) = 0$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2$$

$$\psi \approx Ae^{-i\omega t} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + f(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 r}}{r} \right]$$

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$$

Se o centro espalhador não estiver na origem, mas deslocado de  $R$ , então



$$\psi \sim Ae^{-i\omega t} e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{R}} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot (\vec{r} - \vec{R})} + f(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 |\vec{r} - \vec{R}|}}{|\vec{r} - \vec{R}|} \right]$$

# Difração como um problema de espalhamento

$$\psi \sim Ae^{-i\omega t} e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{R}} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot (\vec{r} - \vec{R})} + f(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 |\vec{r} - \vec{R}|}}{|\vec{r} - \vec{R}|} \right]$$

# Difração como um problema de espalhamento

$$\psi \sim A e^{-i\omega t} e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{R}} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot (\vec{r} - \vec{R})} + f(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 |\vec{r} - \vec{R}|}}{|\vec{r} - \vec{R}|} \right]$$

$$k_0 |\vec{r} - \vec{R}| \approx k_0 r - k_0 \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{R}$$

# Difração como um problema de espalhamento

$$\psi \sim A e^{-i\omega t} e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{R}} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot (\vec{r} - \vec{R})} + f(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 |\vec{r} - \vec{R}|}}{|\vec{r} - \vec{R}|} \right]$$

$$k_0 |\vec{r} - \vec{R}| \approx k_0 r - k_0 \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{R} = k_0 r - \vec{k} \cdot \vec{R}$$



$$\vec{k} = k_0 \frac{\vec{r}}{r}$$



# Difração como um problema de espalhamento

$$\psi \sim A e^{-i\omega t} e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{R}} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot (\vec{r} - \vec{R})} + f(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 |\vec{r} - \vec{R}|}}{|\vec{r} - \vec{R}|} \right]$$

$$k_0 |\vec{r} - \vec{R}| \approx k_0 r - k_0 \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{R} = k_0 r - \vec{k} \cdot \vec{R}$$

$$\vec{k} = k_0 \frac{\vec{r}}{r}$$

$$\approx \frac{e^{ik_0 r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{r}$$

# Difração como um problema de espalhamento

$$\psi \sim A e^{-i\omega t} e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{R}} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot (\vec{r} - \vec{R})} + f(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 |\vec{r} - \vec{R}|}}{|\vec{r} - \vec{R}|} \right]$$

$$k_0 |\vec{r} - \vec{R}| \approx k_0 r - k_0 \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{R} = k_0 r - \vec{k} \cdot \vec{R}$$

$$\vec{k} = k_0 \frac{\vec{r}}{r}$$

$$\approx \frac{e^{ik_0 r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{r}$$

$$\psi \sim A e^{-i\omega t} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + f(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 r + i\vec{q} \cdot \vec{R}}}{r} \right]$$

$$\vec{q} = \vec{k}_0 - \vec{k}$$

# Difração como um problema de espalhamento

$$\psi \sim A e^{-i\omega t} e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{R}} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot (\vec{r} - \vec{R})} + f(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 |\vec{r} - \vec{R}|}}{|\vec{r} - \vec{R}|} \right]$$

$$k_0 |\vec{r} - \vec{R}| \approx k_0 r - k_0 \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{R} = k_0 r - \vec{k} \cdot \vec{R}$$

$$\vec{k} = k_0 \frac{\vec{r}}{r}$$

$$\approx \frac{e^{ik_0 r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{r}$$

$$\psi \sim A e^{-i\omega t} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + f(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 r + i\vec{q} \cdot \vec{R}}}{r} \right]$$

$$\vec{q} = \vec{k}_0 - \vec{k}$$

Contribuição para  $\theta \neq 0$

# Difração como um problema de espalhamento

Logo, um conjunto de centros espalhadores dispostos regularmente numa rede leva na seguinte solução:

# Difração como um problema de espalhamento

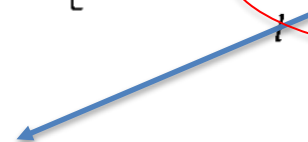
Logo, um conjunto de centros espalhadores dispostos regularmente numa rede leva na seguinte solução:

$$\psi \sim A e^{-i\omega t} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + \sum_l f_l(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 r + i\vec{q} \cdot \vec{R}_l}}{r} \right]$$

# Difração como um problema de espalhamento

Logo, um conjunto de centros espalhadores dispostos regularmente numa rede leva na seguinte solução:

$$\psi \sim Ae^{-i\omega t} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + \sum_l f_l(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 r + i\vec{q} \cdot \vec{R}_l}}{r} \right]$$

$$I \propto \frac{r^2}{A} |\psi_{esp}|^2$$


# Difração como um problema de espalhamento

Logo, um conjunto de centros espalhadores dispostos regularmente numa rede leva na seguinte solução:

$$\psi \sim A e^{-i\omega t} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + \sum_l f_l(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 r + i\vec{q} \cdot \vec{R}_l}}{r} \right]$$

$$I \propto \frac{r^2}{A} |\psi_{esp}|^2$$

$$I = \sum_{l,l'} f_l f_{l'}^* e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_{l'})}$$

# Difração como um problema de espalhamento

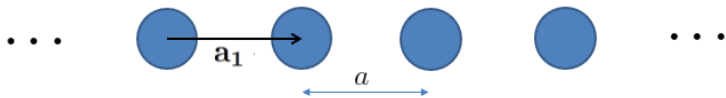
Logo, um conjunto de centros espalhadores dispostos regularmente numa rede leva na seguinte solução:

$$\psi \sim A e^{-i\omega t} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + \sum_l f_l(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 r + i\vec{q} \cdot \vec{R}_l}}{r} \right]$$

$$I \propto \frac{r^2}{A} |\psi_{esp}|^2$$

$$I = \sum_{l,l'} f_l f_{l'}^* e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_{l'})}$$

Ex: Cadeia 1D





# Difração como um problema de espalhamento

Logo, um conjunto de centros espalhadores dispostos regularmente numa rede leva na seguinte solução:

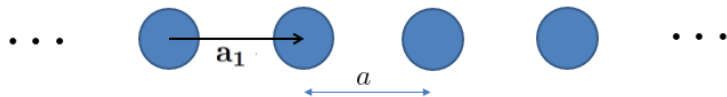
$$\psi \sim A e^{-i\omega t} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + \sum_l f_l(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 r + i\vec{q} \cdot \vec{R}_l}}{r} \right]$$

$$\Sigma_q = \sum_{l=0}^{N-1} e^{i l a q}$$

$$I \propto \frac{r^2}{A} |\psi_{esp}|^2$$

$$I = \sum_{l,l'} f_l f_{l'}^* e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_{l'})}$$

Ex: Cadeia 1D



# Difração como um problema de espalhamento

Logo, um conjunto de centros espalhadores dispostos regularmente numa rede leva na seguinte solução:

$$\psi \sim A e^{-i\omega t} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + \sum_l f_l(\hat{r}) \frac{e^{i k_0 r + i\vec{q} \cdot \vec{R}_l}}{r} \right]$$

$$I \propto \frac{r^2}{A} |\psi_{esp}|^2$$

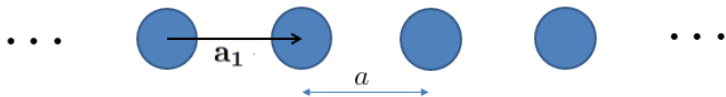
$$I = \sum_{l,l'} f_l f_{l'}^* e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_{l'})}$$

$$\Sigma_q = \sum_{l=0}^{N-1} e^{i l a q}$$

$$\Sigma_q = \frac{e^{i N a q} - 1}{e^{i a q} - 1}$$

$$|\Sigma_q|^2 = \frac{\sin^2 N a q / 2}{\sin^2 a q / 2}$$

Ex: Cadeia 1D



# Difração como um problema de espalhamento

Logo, um conjunto de centros espalhadores dispostos regularmente numa rede leva na seguinte solução:

$$\psi \sim Ae^{-i\omega t} \left[ e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + \sum_l f_l(\hat{r}) \frac{e^{ik_0 r + i\vec{q} \cdot \vec{R}_l}}{r} \right]$$

$$I \propto \frac{r^2}{A} |\psi_{esp}|^2$$

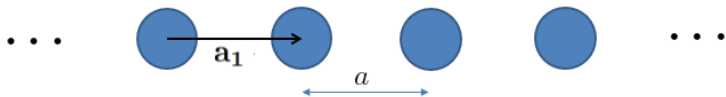
$$I = \sum_{l,l'} f_l f_{l'}^* e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_{l'})}$$

$$\Sigma_q = \sum_{l=0}^{N-1} e^{il a q}$$

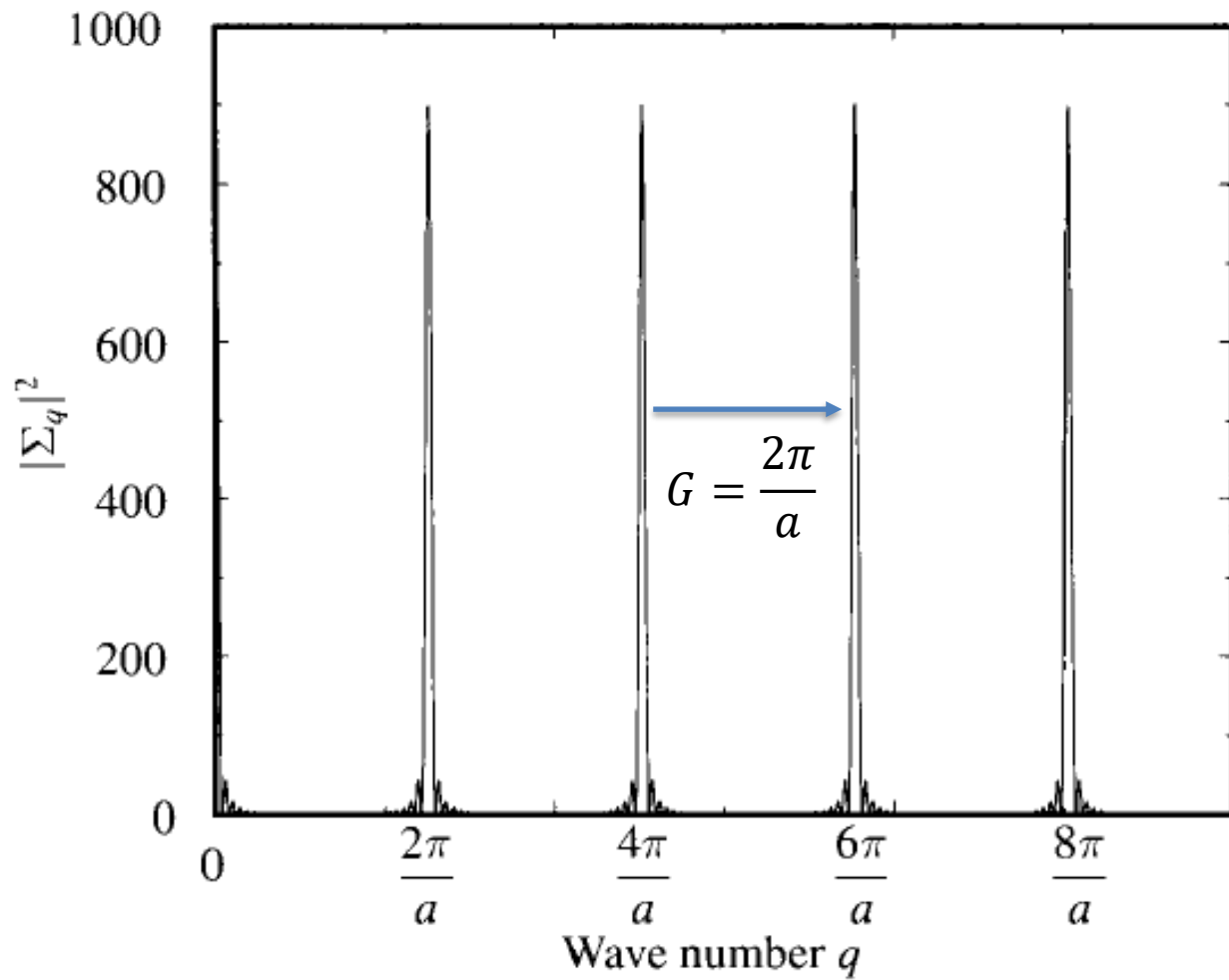
$$\Sigma_q = \frac{e^{iNaq} - 1}{e^{iaq} - 1}$$

$$|\Sigma_q|^2 = \frac{\sin^2 Naq/2}{\sin^2 aq/2}$$

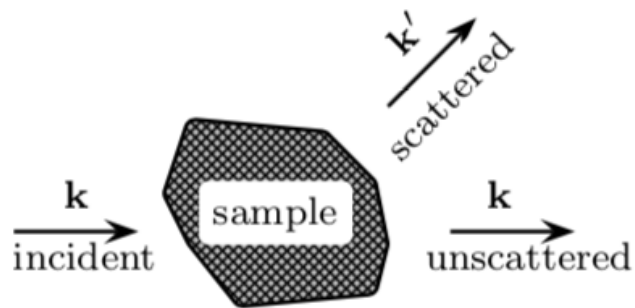
Ex: Cadeia 1D



Máximos em:  
 $aq/2 = l\pi \Rightarrow q = 2\pi l/a.$



# Amplitude do espalhamento



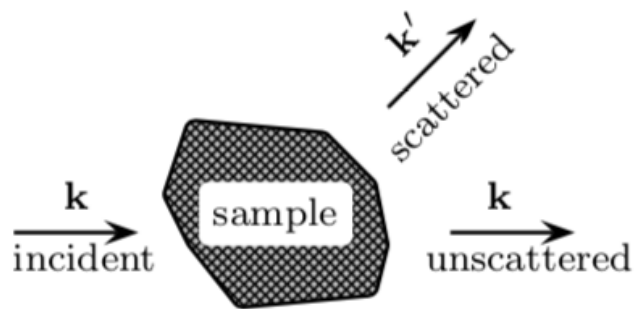
Regra de ouro de Fermi:

$$\Gamma(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}})$$

na qual

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle \propto \int d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}} V(\mathbf{x})$$

# Amplitude do espalhamento



Regra de ouro de Fermi:

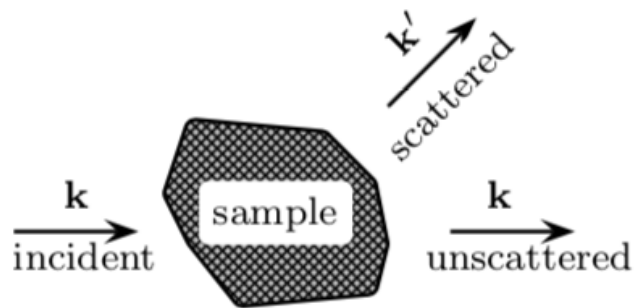
$$\Gamma(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}})$$

na qual

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle \propto \int d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}} V(\mathbf{x})$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle &= \frac{1}{L^3} \int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{R}} \int_{unit-cell} d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{x} + \mathbf{R})} V(\mathbf{x} + \mathbf{R}) \end{aligned}$$

# Amplitude do espalhamento



Regra de ouro de Fermi:

$$\Gamma(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}})$$

na qual

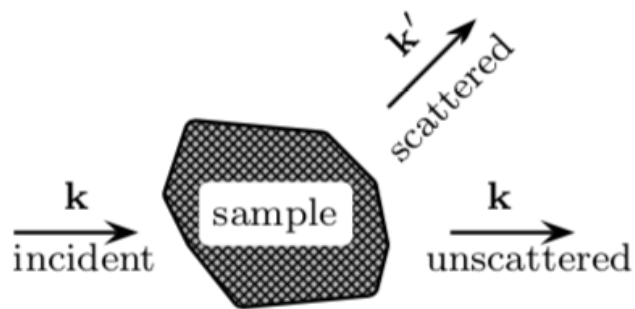
$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle \propto \int d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}} V(\mathbf{x})$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle &= \frac{1}{L^3} \int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{R}} \int_{unit-cell} d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{x} + \mathbf{R})} V(\mathbf{x} + \mathbf{R}) \end{aligned}$$

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{L^3} \left[ \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} \right] \left[ \int_{unit-cell} d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}} V(\mathbf{x}) \right]$$

$\delta(\vec{k}' - \vec{k} \pm \vec{G})$

# Amplitude do espalhamento



Regra de ouro de Fermi:

$$\Gamma(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}})$$

na qual

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle \propto \int d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}} V(\mathbf{x})$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle &= \frac{1}{L^3} \int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{R}} \int_{unit-cell} d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{x} + \mathbf{R})} V(\mathbf{x} + \mathbf{R}) \end{aligned}$$

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{L^3} \left[ \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} \right] \left[ \int_{unit-cell} d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}} V(\mathbf{x}) \right]$$

$\delta(\vec{k}' - \vec{k} \pm \vec{G})$

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \int_{unit-cell} d\mathbf{x} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}} V(\mathbf{x}) \equiv S(\mathbf{G})$$

Fator de estrutura

$$\Gamma(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \propto |S(\mathbf{G})|^2$$



# Fator de estrutura

Contém toda a informação do potencial espalhador.

- “centros” espalhadores:
  - Raios-X: elétrons
  - Neutrons: núcleos e momentos magnéticos
  - Elétrons: núcleos e elétrons

# Fator de estrutura

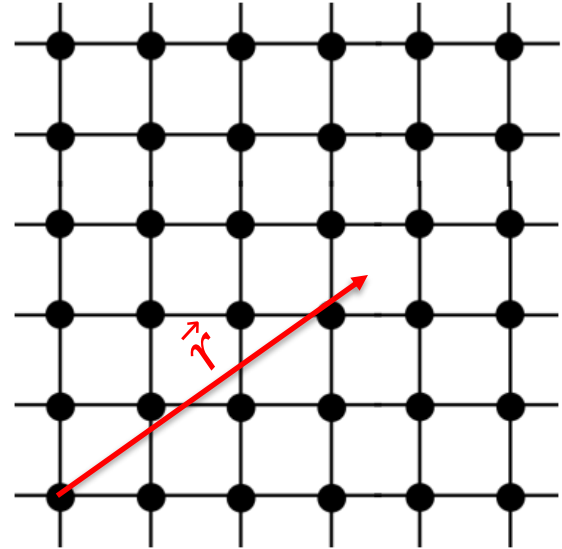
Contém toda a informação do potencial espalhador.

- “centros” espalhadores:
  - Raios-X: elétrons
  - Neutrons: núcleos e momentos magnéticos
  - Elétrons: núcleos e elétrons

Vamos definir, e.g.,  $V(\vec{r}) = \frac{1}{N_s} \sum_i n(\vec{r} - \vec{r}_i)$ , onde  $n(\vec{r} - \vec{r}_i)$  é a contribuição de densidade eletrônica do átomo  $i$  na posição  $\vec{r}$ .

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{N_s} \sum_i n(\vec{r} - \vec{r}_i) = \frac{1}{N_s} \sum_{\vec{R}_j} n(\vec{r} - \vec{R} - \vec{r}'_j)$$

Com  $\vec{r}_i = \vec{R} + \vec{r}'_j$ , sendo  $\vec{R}$  a posição da célula unitária e  $\vec{r}'_j$  a posição do átomo de base dentro da célula unitária.



# Fator de estrutura

$$S(\vec{G}) = \frac{1}{N_S} \sum_{\vec{R}_j} \int_{\text{unit-cell}} d^3r \, n(\vec{r} - \vec{R}_j - \vec{r}'_j) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

# Fator de estrutura

$$S(\vec{G}) = \frac{1}{N_S} \sum_{\vec{R}_j} \int_{\text{unit-cell}} d^3r \, n(\vec{r} - \vec{R} - \vec{r}'_j) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

Para um dado orbital  $j$  fixo, temos  $N_S$  integrais idênticas devido à contribuição das diferentes células unitárias. Por outro lado, faremos  $\sum_{\vec{R}} \int_{\text{unit-cell}} \rightarrow \int_{\text{vol}}$  com  $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{R}$

Isso nos leva à

$$S(\vec{G}) = \sum_j \int_{\text{vol}} d^3r \, n(\vec{r} - \vec{r}'_j) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

# Fator de estrutura

$$S(\vec{G}) = \frac{1}{N_S} \sum_{\vec{R}_j} \int_{\text{unit-cell}} d^3r \, n(\vec{r} - \vec{R} - \vec{r}'_j) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

Para um dado orbital  $j$  fixo, temos  $N_S$  integrais idênticas devido à contribuição das diferentes células unitárias. Por outro lado, faremos  $\sum_{\vec{R}} \int_{\text{unit-cell}} \rightarrow \int_{\text{vol}}$  com  $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{R}$

Isso nos leva à

$$S(\vec{G}) = \sum_j \int_{\text{vol}} d^3r \, n(\vec{r} - \vec{r}'_j) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

Fazendo  $\vec{r} - \vec{r}'_j = \rho$ , temos

$$S(\vec{G}) = \sum_j e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}'_j} \underbrace{\int_{\text{vol}} d^3\rho \, n_j(\vec{\rho}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{\rho}}}_{f_j(\vec{G})}$$

$f_j(\vec{G})$

Fator de forma relativo ao átomo/orbital  $j$   
(o quão “espalhador” é o átomo para um dado vetor  $\vec{G}$ )

$$S(\vec{G}) = \sum_j e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}'_j} f_j(\vec{G})$$

# Fator de estrutura

Como  $I \propto |S(\vec{G})|^2$ , então

$$I \propto \sum_{i,j} e^{i\vec{G}\cdot(\vec{r}_j-\vec{r}_i)} \underbrace{f_{i,\vec{G}} f_{j,\vec{G}}}$$

Função de correlação entre átomos  $i$  e  $j$

Transformada de Fourier de funções de correlação!!

# Fator de estrutura

Como  $I \propto |S(\vec{G})|^2$ , então

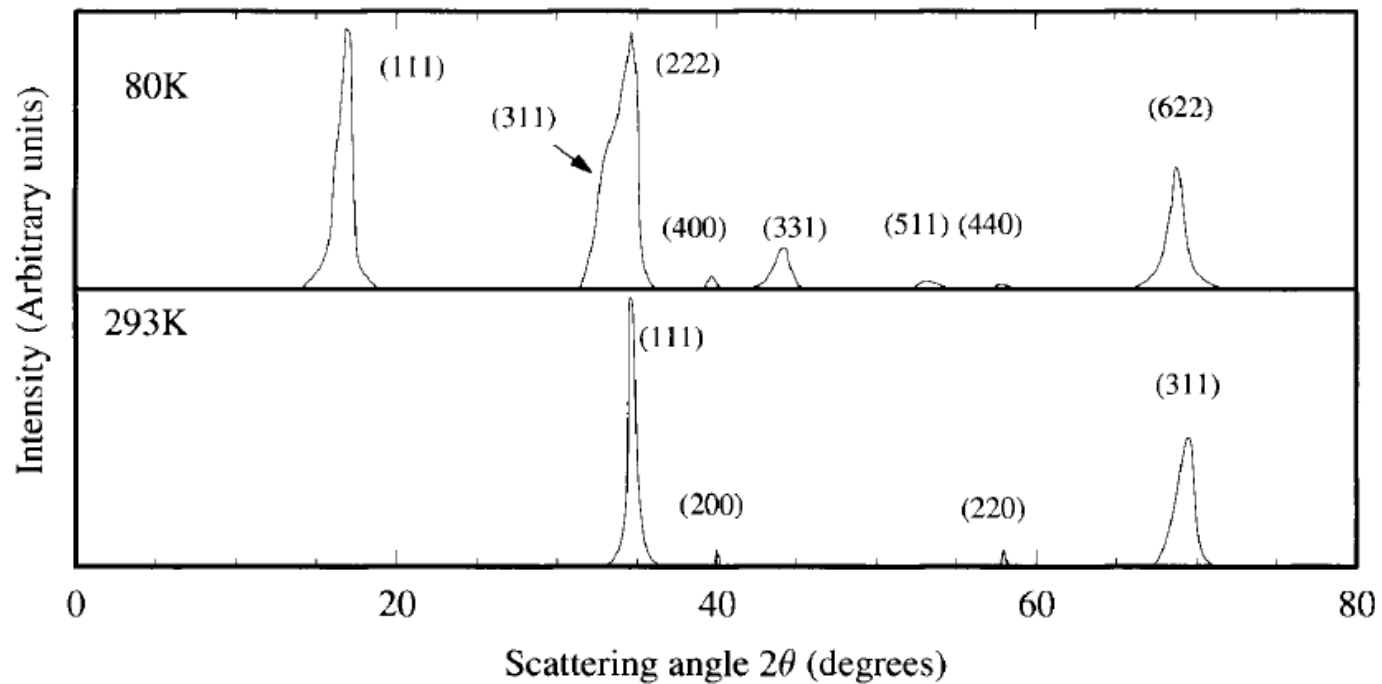
$$I \propto \sum_{i,j} e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i)} \underbrace{f_{i,\vec{G}} f_{j,\vec{G}}}$$

Função de correlação entre átomos  $i$  e  $j$

Transformada de Fourier de funções de correlação!!

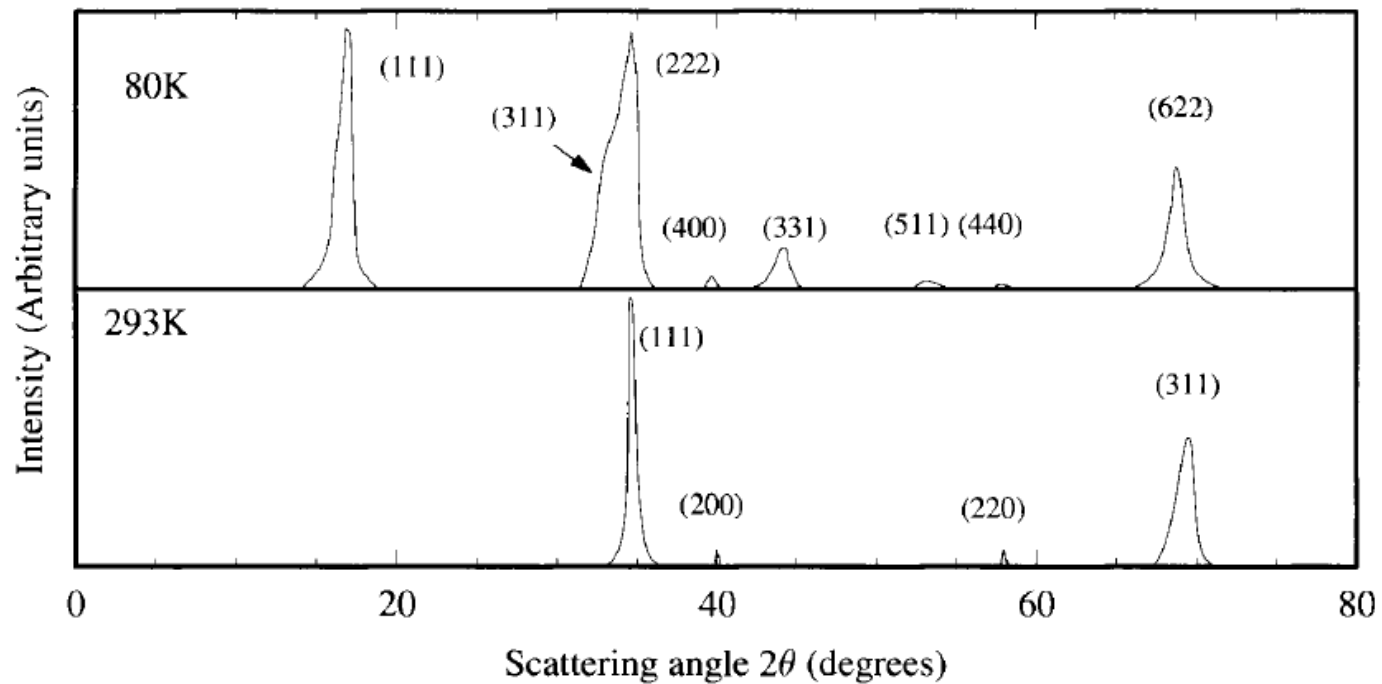
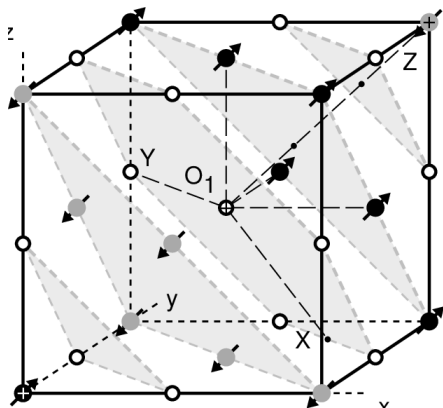
**ATENÇÃO:** Sempre que houver um pico de intensidade em um experimento de difração (de raios-X, neutros ou elétrons), há uma correlação de longo alcance entre os centros espalhadores (densidade eletrônica, posição de núcleos ou momentos magnéticos).

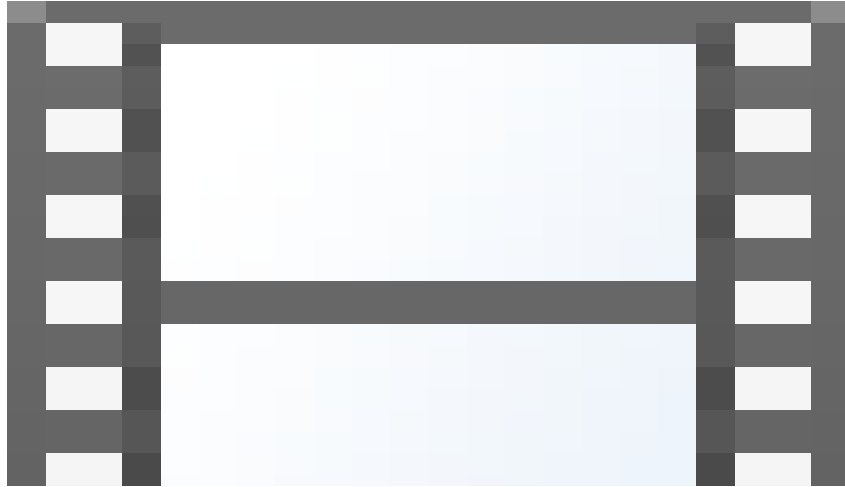
# Neutron scattering for the MnO





# Neutron scattering for the MnO





$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle \propto \left[ \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} \right] \left[ \int_{unit-cell} d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}} V(\mathbf{x}) \right]$$

<https://www.youtube.com/watch?v=DFFU39A3fPY>

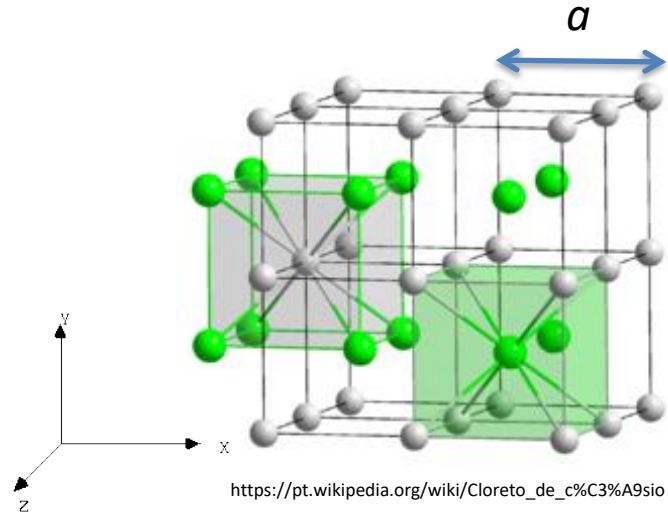
# Exemplos

## 1) Cloreto de Césio (Rede cúbica simples)

$$\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + l\mathbf{b}_2 + m\mathbf{b}_3 \quad h, l, m \in \mathbb{Z}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{x} \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{y} \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \hat{z} \end{array} \right.$$

$$S(\mathbf{K}) = \sum_{\text{átomos } j} f_j e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_j}$$



# Exemplos

## 1) Cloreto de Césio (Rede cúbica simples)

$$\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + l\mathbf{b}_2 + m\mathbf{b}_3 \quad h, l, m \in \mathbb{Z}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{x} \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{y} \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \hat{z} \end{array} \right.$$

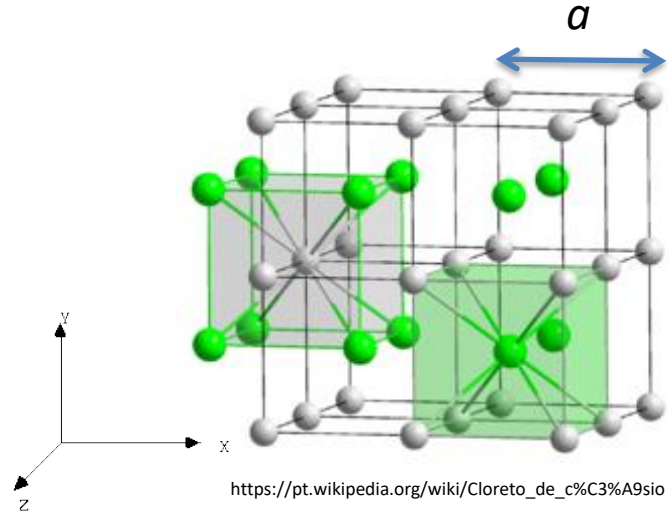
Base:

Cs em  $[0, 0, 0]$

Cl em  $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ .

$$S(\mathbf{K}) = f_{Cs} + f_{Cl} e^{2\pi i (h, l, m) \cdot (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})}$$

$$S(\mathbf{K}) = \sum_{\text{átomos } j} f_j e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_j}$$



# Exemplos

## 1) Cloreto de Césio (Rede cúbica simples)

$$\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + l\mathbf{b}_2 + m\mathbf{b}_3 \quad h, l, m \in \mathbb{Z}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{x} \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{y} \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \hat{z} \end{array} \right.$$

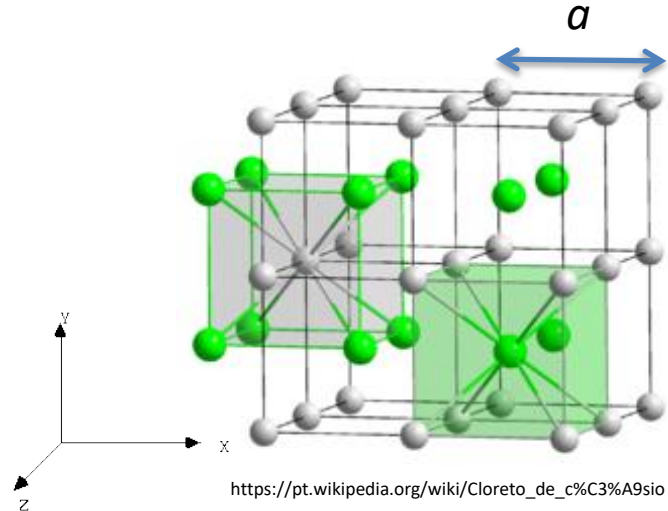
Base:

Cs em  $[0, 0, 0]$

Cl em  $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ .

$$S(\mathbf{K}) = f_{Cs} + f_{Cl}(-1)^{h+l+m}$$

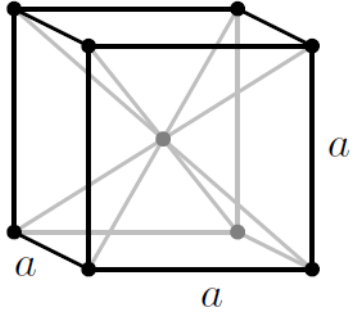
$$S(\mathbf{K}) = \sum_{\text{átomos } j} f_j e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_j}$$



[https://pt.wikipedia.org/wiki/Cloreto\\_de\\_c%C3%A9sio](https://pt.wikipedia.org/wiki/Cloreto_de_c%C3%A9sio)

# Exemplos

2) **Césio** (Rede cúbica de corpo centrado)



$$\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + l\mathbf{b}_2 + m\mathbf{b}_3$$

$$h, l, m \in \mathbb{Z}$$

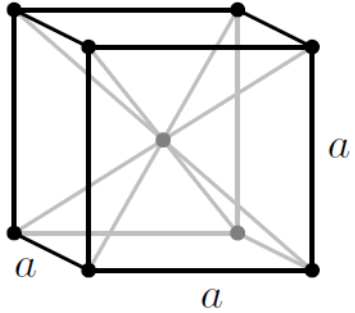
Onde os  $\vec{b}_\alpha$  são vetores de uma rede recíproca FCC.

Cs em  $[0, 0, 0]$

$$S(\mathbf{K}) = f_{Cs}$$

# Exemplos

## 2) Césio (Rede cúbica de corpo centrado)



$$\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + l\mathbf{b}_2 + m\mathbf{b}_3$$

$$h, l, m \in \mathbb{Z}$$

Onde os  $\vec{b}_\alpha$  são vetores de uma rede recíproca FCC.

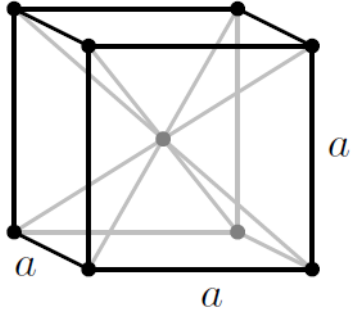
Cs em  $[0, 0, 0]$

$$S(\mathbf{K}) = f_{Cs}$$

PROBLEMA: Suponha que o cristal de Cs seja uma rede cúbica com base, tal como o cristal de CsCl. Isso nos levaria ao mesmo cálculo anterior, logo

# Exemplos

## 2) Césio (Rede cúbica de corpo centrado)



$$\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + l\mathbf{b}_2 + m\mathbf{b}_3$$

$$h, l, m \in \mathbb{Z}$$

Onde os  $\vec{b}_\alpha$  são vetores de uma rede recíproca FCC.

Cs em  $[0, 0, 0]$

$$S(\mathbf{K}) = f_{Cs}$$

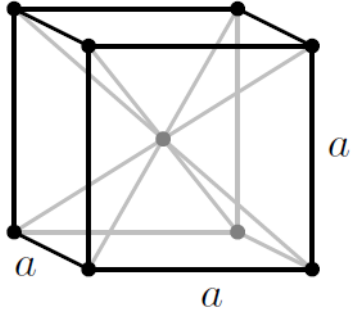
PROBLEMA: Suponha que o cristal de Cs seja uma rede cúbica com base, tal como o cristal de CsCl. Isso nos levaria ao mesmo cálculo anterior, logo

$$S(\mathbf{K}) = f_{Cs} + f_{Cs}(-1)^{h+l+m}$$



# Exemplos

## 2) Césio (Rede cúbica de corpo centrado)



$$\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + l\mathbf{b}_2 + m\mathbf{b}_3$$

$$h, l, m \in \mathbb{Z}$$

Onde os  $\vec{b}_\alpha$  são vetores de uma rede recíproca FCC.

Cs em  $[0, 0, 0]$

$$S(\mathbf{K}) = f_{Cs}$$

PROBLEMA: Suponha que o cristal de Cs seja uma rede cúbica com base, tal como o cristal de CsCl. Isso nos levaria ao mesmo cálculo anterior, logo

$$S(\mathbf{K}) = f_{Cs} + f_{Cs}(-1)^{h+l+m}$$

Note que há vetores da rede recíproca que levam em intensidade nula. Isso parece uma contradição com a Formulação de von Laue. Qual é o motivo dessa aparente contradição?