

Part III

Estrutura: espalhamento, correlação, simetria, geometria, estruturas

Um sistema de N partículas (átomos, moléculas, etc...) a medida que sua temperatura baixa e as interações entre as partículas começam a ter um efeito significativo condensam. Essa condensação dá origem a uma variedade praticamente ilimitada de formas, tanto em equilíbrio como em estados meta-estáveis ou mesmo em situações fora do equilíbrio. O limite extremo do gás não-interagente, homogêneo e isotrópico é o cristal, com sua estrutura periódica “infinita”. No cristal, temos a situação de menor simetria. No entanto, uma grande variedade de estruturas intermediárias existem na natureza. Para exemplificar, a Tabela 1 mostra a “evolução” da redução de simetria, partindo de um fluido isotrópico até o sólido cristalino, tendo como situações intermediárias, cristais líquidos em diferentes fases com diferentes quebras de simetria.

Esse capítulo abordará de uma forma geral a estrutura dos sistemas condensados. Basearemos nossa discussão nos capítulos respectivos do CL (cap. 3), Mr (caps. 2-5) e DG (caps. 1-4). Daremos também uma ênfase um pouco maior a parte experimental. A forma básica de termos acesso a essa estrutura é por meio de medidas de espalhamento. Espalhamento elástico permite acessar em grande detalhe a ordem estrutural das partículas, utilizando para isso diversas fontes de ondas. A sofisticação e a crescente complexidade dos novos materiais exige cada vez mais técnicas de espalhamento sofisticadas. O desenvolvimento dessas, por outro lado, permite cada vez mais o acesso a informações outrora (quase) inacessíveis. Em particular, podemos “enxergar” a matéria mesmo quando o sistema tem dimensões pequenas. A evolução temporal do sistema começa também a ser acessível. Nesse capítulo focaremos nos aspectos estruturais, portanto estáticos. A função de correlação das partículas desempenha um papel fundamental na caracterização da matéria condensada em geral e é de acesso (quase) direto por meio de experimentos de espalhamento. Finalmente, as limitações geométricas da estrutura, pela sua simetria e topologia serão discutidas.

Phase	Invariances	Order
Isotropic	all translations and rotations	none
Nematic	all rotations about \mathbf{n} axis, rotations by π \perp to \mathbf{n} , all translations	uniaxial orientational
Biaxial nematic	rotations by π about \mathbf{n} and \perp to \mathbf{n} , all translations	biaxial orientational
Smectic-A	same rotational invariances as nematic, all translations \perp to \mathbf{n} and translations by lattice vector \parallel to \mathbf{n}	uniaxial orientational 1D periodic density
Smectic-C	same translational as smectic-A, rotation by π about \mathbf{n} and \perp \mathbf{n}	biaxial orientational 1D periodic density
Hexatic	same translational as smectic-A, rotations by $2\pi/6$ about \mathbf{n} and by π \perp to \mathbf{n}	six-fold orientational 1D periodic density
Discotic	same rotational as hexatic, all translations along \mathbf{n} and by lattice spacings \perp to \mathbf{n}	six-fold orientational 2D periodic density
Crystal	discrete rotations in all directions, translations by lattice vectors in all directions	discrete orientational 3D periodic density

Table 1: Tabela mostrando uma sequência de fases com diminuição de entropia, indo de um líquido isotrópico até um sólido cristalino. Extraído de CL.

1 Determinação experimental da estrutura dos materiais

O caso mais simples de espalhamento que reflete a estrutura do material é o espalhamento de onda de Bragg, o qual é formado pela combinação das ondas parcialmente refletidas em planos igualmente espaçados e paralelos. A onda espalhada é a construção das diversas ondas moduladas pela interferência construtiva e destrutiva. Para um conjunto infinito, apenas a interferência construtiva sobrevive. A onda espalhada é aquela para a qual a diferença de caminho óptico entre planos adjacentes é igual a um número inteiro de comprimentos de onda,

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

onde θ é o ângulo entre a onda incidente e o plano. É comum referenciar-mos ao ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada, isto é, 2θ .

Retornaremos depois a esse problema de uma forma mais detalhada. Mas o espalhamento de Bragg ilustra o problema o suficiente para fazermos uma discussão sobre as possíveis fontes de ondas utilizadas no espalhamento.

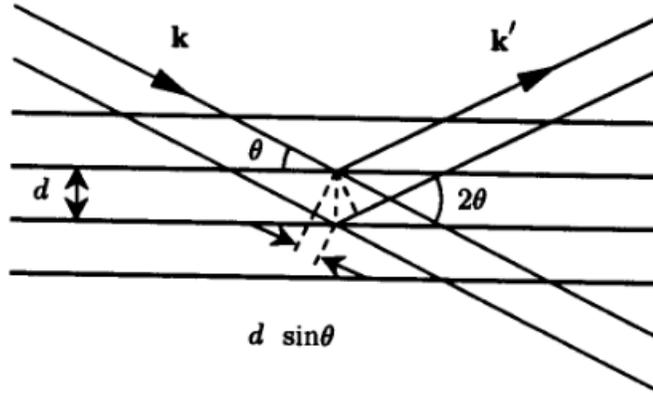


Figure 1: Espalhamento de Bragg em planos paralelos. Extraído de CL.

A Tabela 2 que resume algumas das principais características dessas ondas. Vemos que os elétrons possuem uma grande seção de choque (fator de forma f) o que dificulta enxergar dentro do sólido, e, como os átomos, são mais adequados para estudos de superfície. Isso era de se esperar uma vez que eles vão interagir com a nuvem eletrônica dos átomos por meio da interação eletrostática, que é muito forte. Os elétrons têm a vantagem de poderem ser focalizados por meio de lentes magnéticas e, com isso, ser possível observar a imagem direta, com resolução suficiente para distinguirmos átomos individuais. Neutrons também são amplamente utilizados. Por não possuírem carga, eles vão espalhar com os núcleos por meio da interação forte. Isso faz com que eles adaptem-se bem para o estudo de átomos leves, quando os raios X têm maior dificuldade. Eles são particularmente sensíveis para o estudo de ordenamento magnético uma vez que o seu espalhamento depende do spin. Neutrons, portanto, tendem a ser mais complementares dos raios X que substitutos.

	X-rays	Neutrons	Electrons
Charge	0	0	$-e$
Mass	0	$1.67 \cdot 10^{-27}$ kg	$9.11 \cdot 10^{-31}$ kg
Typical energy	10 keV	0.03 eV	100 keV
Typical wavelength	1 Å	1 Å	0.05 Å
Typical attenuation length	100 μ m	5 cm	1 μ m
Typical atomic form factor, f	10^{-3} Å	10^{-4} Å	10 Å

Table 2: Valores característicos para vários tipos de radiação.

Outras técnicas foram desenvolvidas nas últimas décadas e possuímos hoje em dia algumas ferramentas bastante sofisticadas, como a microscopia por transmissão de elétrons (TEM), a mi-

croscopia por varredura de elétrons (SEM), a microscopia de varredura por tunelamento (STM), a microscopia por força atômica (AFM), que permitem a visualização direta da estrutura cristalina. Algumas dessas técnicas limitam-se a estudos da superfície (AFM, STM, SEM) e, portanto, não são adequadas para obter informações sobre a estrutura do sólido (a superfície, como discutiremos mais tarde, não apresenta, em geral, o mesmo ordenamento do cristal). Técnicas como TEM permitem a visualização direta do material, no entanto a amostra não pode ter mais do que algumas camadas atômicas. Em geral, podemos dizer que essas técnicas são mais adequadas para estudos de propriedades locais, como defeitos, deslocamentos de planos, além da superfície e interfaces.

1.1 Raios X

Raios X são, de longe, a “fonte de luz” mais amplamente utilizada para investigarmos a estrutura dos materiais. Vamos analisar em maior detalhe esse caso. A primeira pergunta que temos que responder é como produzi-los. Como mencionamos na aula introdutória, os raios X foram descobertos por W.C. Roentgen em 1895, utilizando tubos de Crook. Em 1912 um grande progresso foi feito por W.D. Coolidge, desenvolvendo um sistema onde elétrons acelerados colidiam com um anodo metálico refrigerado por água. Com isso foi possível aumentar a intensidade, a qual ficou limitada ao processo de esfriamento. Esse método, de *tubo selado* (ver fig. 2), foi utilizado por várias décadas. Desde o início, observou-se que girando o anodo era possível melhorar significativamente o processo de resfriamento. Com isso, tornou-se possível aumentar significativamente a potência emitida. No entanto, sistemas baseados em *anodo rotatório* só foram disponibilizados comercialmente nos anos 60 (ver fig.3). A figura 4 mostra um esquema da radiação emitida pelas fontes convencionais mencionadas. A radiação é constituída por um fundo contínuo, criado pelo processo de desaceleração (*bremstrahlung*) dos elétrons no processo de colisão com o alvo. Essa radiação (*branca*) é independente do alvo e, normalmente, é um subproduto não desejável. A essa radiação de fundo soma-se linhas estreitas de alta intensidade que são produzidas pela transição dos elétrons dos níveis mais altos do caroço para os níveis mais baixos (*fluorescência*), onde um elétron foi arrancado pelo processo de colisão. Os valores de energia dependem, portanto, do alvo, o que permite uma certa flexibilidade na escolha das radiações de raios X. Para experimentos que exigem um feixe monocromático, a linha $K\alpha$ é normalmente utilizada, sendo ordens de grandeza mais intensa que o fundo contínuo. No entanto, boa parte da radiação emitida em um ângulo sólido de 2π é aproveitada quando se necessita de uma divergência angular de poucos $mrad^2$. Além disso, não é possível realizar o experimento quando este exige uma variação contínua da energia dos raios X.

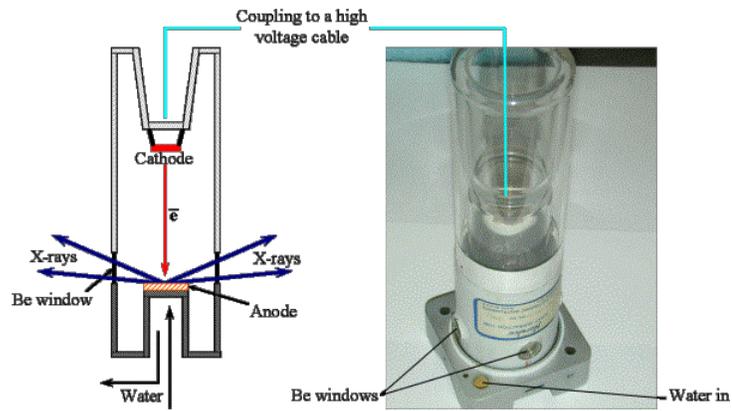


Figure 2: Esquema (esquerda) e fotografia (direita) de um tubo selado de raios X. O anodo é de cobre, podendo ser recoberto de um metal diferente, como Cr, Fe, Mo, etc, para produzir um alvo diferente do cobre. (extraído da ref. 9)

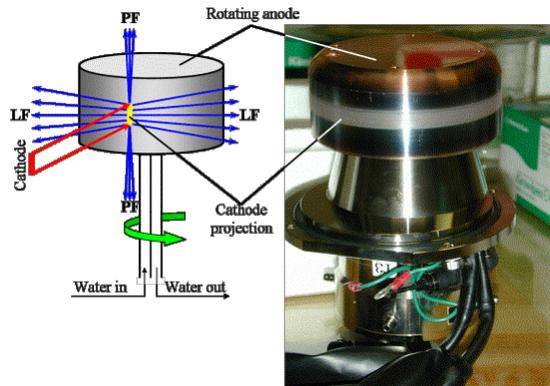


Figure 3: Esquema (esquerda) e foto (direita) de um anodo rotatório. (extraído da ref. 9)

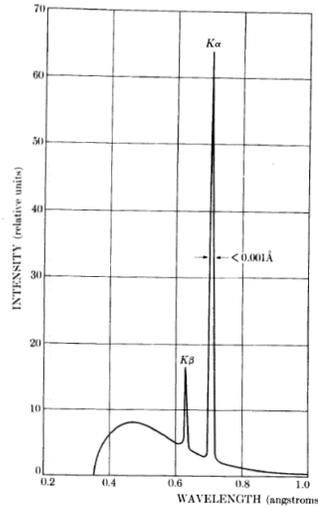


Figure 4: Esquema de uma emissão típica de raios X mostrando o fundo de radiação contínuo e três comprimentos de onda característicos: $K\alpha$, $K\beta$.

Nos anos 70 a radiação síncrotron começou a ser utilizada para estudar a estrutura dos materiais. Inicialmente, a sua utilização era *parasitária*, isto é, empregava-se a radiação emitida por aceleradores de partículas construídos e utilizados para experimentos de colisão entre partículas com o objetivo de desvendar a estrutura sub-nuclear. Essa radiação era na verdade um subproduto indesejável, uma vez que era uma das razões do alto custo operacional desses aceleradores. No entanto, o sucesso da utilização da luz síncrotron como ferramenta de investigação da estrutura de materiais, orgânicos e inorgânicos, levou ao início da construção de síncrotrons dedicados exclusivamente para serem *fontes de luz* nos anos 80. Atualmente, síncrotrons são as fontes de luz por excelência para a produção de raios X. Entre as várias vantagens, estão o alto fluxo e brilho (brilho é a intensidade do fluxo por unidade de área, normalmente medida em unidades de ângulo sólido) e o espectro contínuo do mesmo, permitindo experimentos que exigem a varredura em energia. O Brasil iniciou a construção do seu síncrotron em 1987 e iniciou o seu funcionamento em 1997. O LNLS é um síncrotron híbrido, entre segunda e terceira geração, de energia média (1,37 GeV).

A figura 5 mostra uma comparação entre as diversas fontes de raios X (esquerda) e entre diversos síncrotrons incluindo o síncrotron brasileiro (LNLS). Observamos que o fluxo em um síncrotron é ordens de grandeza maior que nas fontes convencionais. A luz síncrotron (nos de primeira e segunda geração) é produzida pela aceleração dos elétrons quando estes são desviados por dipolos magnéticos o que permite que eles realizem uma trajetória aproximadamente circular (na verdade, poligonal). Nos síncrotrons de terceira geração a luz é produzida em uma sequência de dipolos introduzidos nas seções retas (seções entre dipolos), chamados de *dispositivos de inserção*, podendo ser *wiggler* (emissão superposta dos diversos dipolos não-coerentemente) ou *ondulador* (emissão dos diversos dipolos com interferência construtiva) (ver fig. ??). O LNLS possui um *wiggler* utilizado para

estudos de cristalografia de proteínas, que apresenta um fluxo em torno de 20 vezes maior na região de 8 keV e um ondulator, que deverá apresentar um brilho de várias ordens de grandeza superior aos dipolos mas na região de 100-1000 eV. Um wiggler supercondutor adquirido externamente encontra-se em período de testes para ser instalado ainda este ano e que permitirá um fluxo na ordem de 100 vezes superior na região de 10 keV e que será utilizado para uma linha de luz dedicada a difração de cristais.

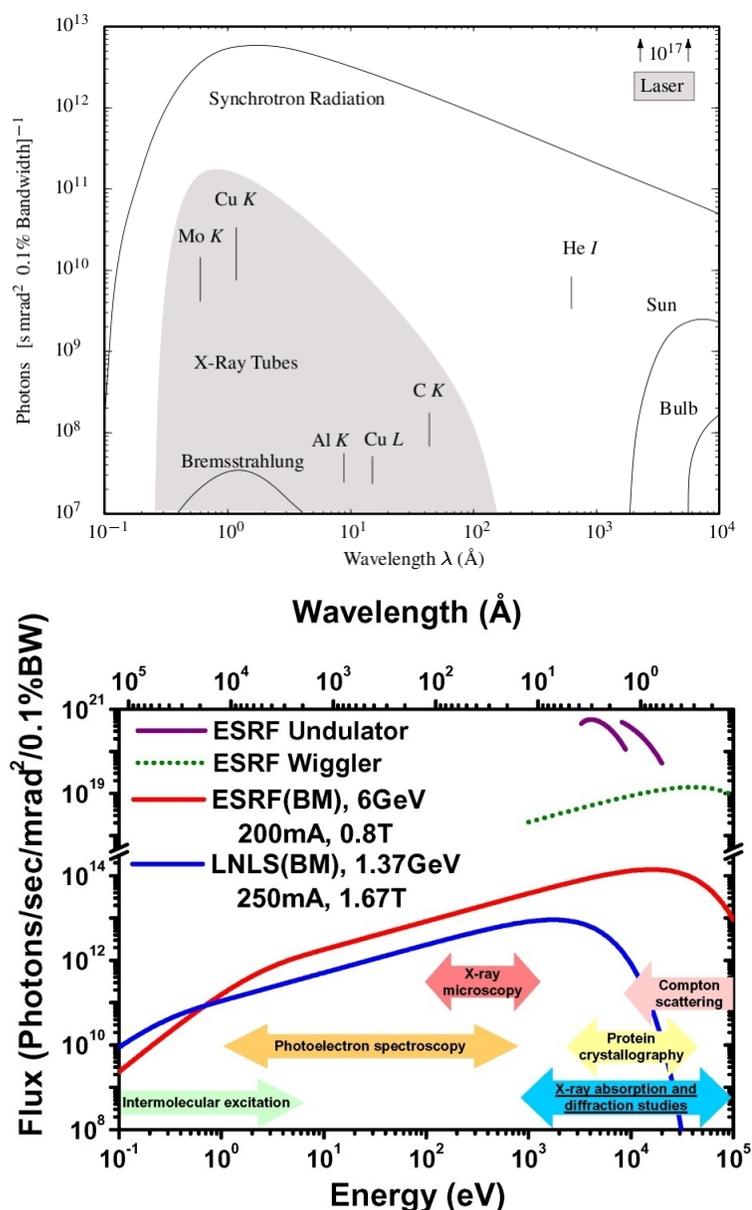


Figure 5: Comparação entre o fluxo de diversas fontes de raios X (acima; extraído de 4) e entre diversos síncrotrons (abaixo).

Atualmente, está para ser iniciada a construção de uma segunda fonte de luz síncrotron no LNLS, a *Sirius*. Essa fonte de luz será bem mais potente, com uma energia dos elétrons de 3 GeV e uma emitância da ordem de $0,28\text{ nm-rad}$ (horizontal) e $2,8\text{ pm-rd}$ (vertical), o que irá proporcionar o Brasil com uma fonte de luz síncrotron competitiva e capaz de desenvolver técnicas modernas de espectroscopia. A figura ilustra o projeto Sirius e a Tabela fornece os principais parâmetros da máquina. Na figura temos o esquema interno da fonte de luz síncrotron. Finalmente, a figura mostra uma comparação entre a Sirius e outras fontes de luz síncrotron modernas, a Diamond, no Reino Unido, inaugurada em 2007 e a Max IV, na Suécia, prevista para entrar em operação em 2016, mesmo ano da Sirius.



Figure 6: Projeto da fonte de luz brasileira Sirius que está prestes a ter sua construção iniciada.

Sirius Main Parameters

Electrons Energy	3.0	GeV
Circumference	518.2	m
Natural emittance without IDs	0.28	nm.rad
Maximum Current	500	mA
RF Frequency	500	MHz
Harmonic number	864	
Bending field (dipoles / "superbends")	0.58 / 1.95	T
Critical energy from "superbends"	11.7	keV
Straight sections	10 x 7m 10 x 6m	

Table 3: Principais parâmetros do projeto Sirius.

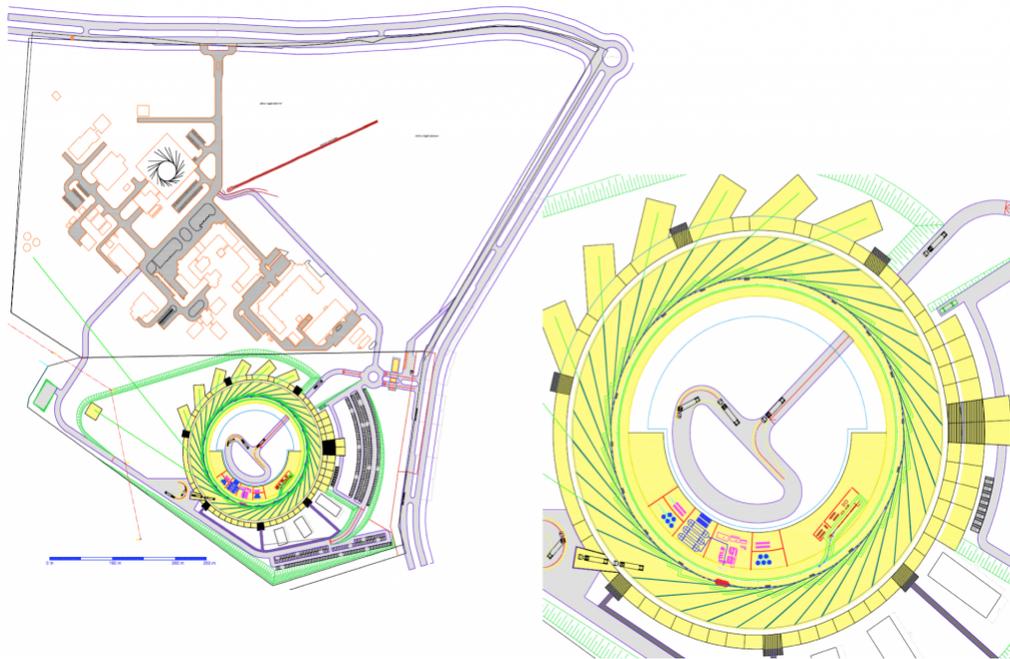
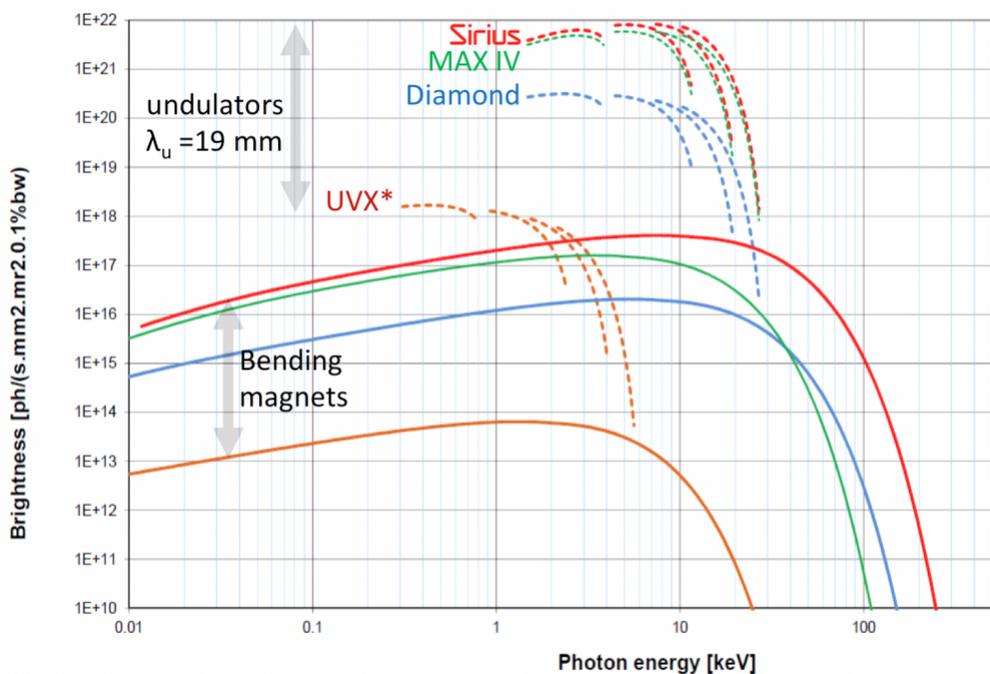


Figure 7: Esquema interno do projeto da fonte de luz síncrotron Sirius.



* UVX is the existing light source at LNLS

Figure 8: Comparação do brilho entre o projeto da fonte de luz síncrotron Sirius e outras fontes modernas e da atual fonte de luz síncrotron UVX quando utilizando onduladores.

Tendo a fonte de raios X, o próximo passo é compreendermos o que acontece quando a luz incide no material. A fig. 9 mostra esquematicamente as várias interações possíveis entre a onda eletromagnética e o material e a fig. 10 mostra a seção de choque para o Cu em função da energia incidente. O espalhamento Compton é inelástico e, embora possa trazer informações interessantes, ele exige raios X de alta intensidade e energias altas. Não vamos analisar esse caso. Para energias da ordem de 1-10 keV (comprimentos de onda entre 1-10 Å) o espalhamento Thomson e a absorção dominam a seção de choque. A absorção domina a seção de choque por várias ordens de grandeza. Ela fornece informações sobre o material e, em particular, se olharmos para a *estrutura fina* da absorção podemos obter informações sobre a distribuição atômica local inclusive com seletividade química (i.e., com resolução química). Essa técnica (XAFS - *X-Ray Absorption Fine Structure*) é muito útil para o estudo de defeitos e materiais não-cristalinos e discutiremos posteriormente. O espalhamento Thomson é o espalhamento elástico, resultante da interação entre a onda eletromagnética e os elétrons. Em materiais cristalinos o espalhamento nos diversos átomos se superporá coerentemente produzindo a difração. Essa é a técnica por excelência que nos permitirá estudar a estrutura cristalina dos materiais. Em materiais não-cristalinos, é possível, como já vimos no exemplo da água, utilizar o espalhamento para obtermos informações sobre sua estrutura. Um dos experimentos muito utilizados é o espalhamento a baixo ângulo (*SAXS - Small Angle X-Ray Scattering*).

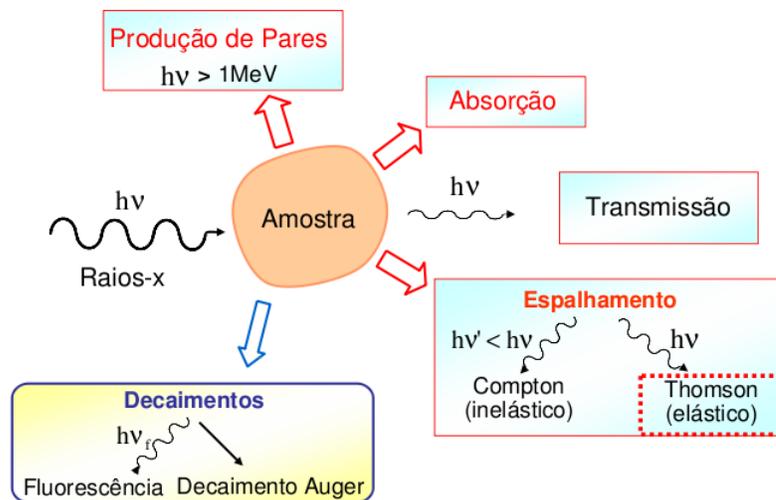


Figure 9: Esquema da interação radiação eletromagnética com a matéria.

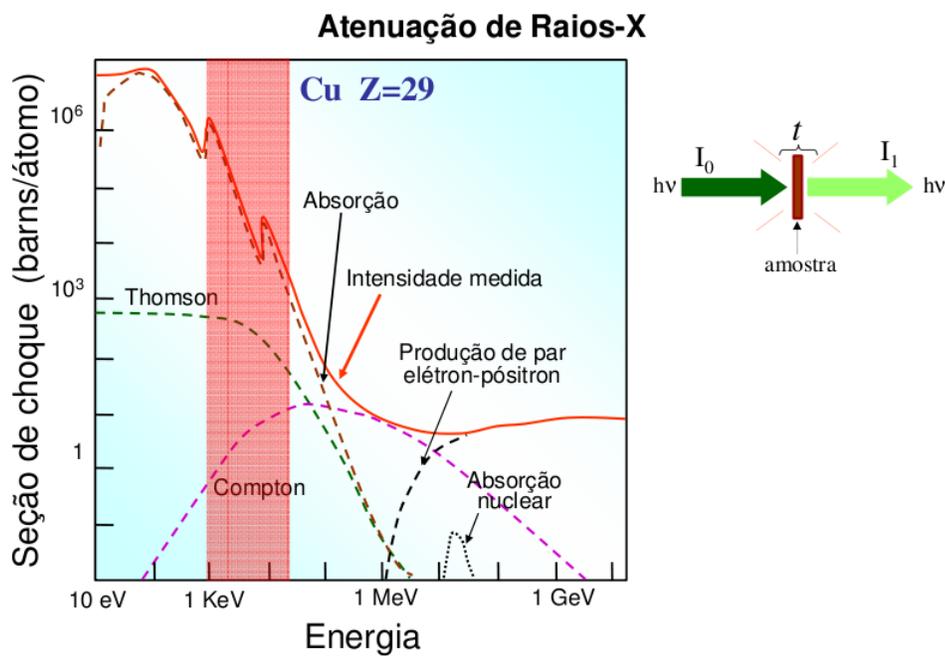


Figure 10: Seção de choque do Cu para ondas eletromagnéticas.

Finalmente, o último ponto que precisamos discutir é o sistema de detecção. Várias técnicas são utilizadas, dependendo do tipo de espalhamento/amostra que é feito. Essa discussão será postergada para mais tarde. No entanto, enfatizamos aqui que, em paralelo ao grande esforço para o desenvolvimento das fontes de raios X (síncrotrons) está o esforço de desenvolvimento de detectores de estado sólido, os quais atingiram performances impressionantes. Infelizmente não temos tempo para entrarmos em detalhe sobre esses detectores mas esse é um campo em constante desenvolvimento técnico e científico e também uma aplicação de ponta dos novos materiais.

1.2 Neutrons

Neutrons também são utilizados para desvendar a estrutura dos materiais, em particular em experimentos de difração. Os primeiros experimentos de difração de neutrons foram realizados nos anos 30. Somente em torno de 1945, com o desenvolvimento de reatores nucleares que proporcionaram fluxos de neutrons de alta intensidade, foi que feixes de neutrons começaram a ser utilizados rotineiramente na pesquisa estrutural. Os neutrons produzidos nos reatores possuem energia variável (espectro branco) e comprimentos de onda em torno do angstrom, sendo, portanto, adequados para os experimentos de difração. Apesar do avanço obtido com os reatores nucleares, ainda assim o fluxo de neutrons produzidos em energias de interesse para as aplicações em experimentos estruturais é baixa. Esse problema foi resolvido com o desenvolvimento de fontes de neutrons baseada em aceleradores (*spallation neutron sources*). A mais intensa dessas fontes entrou recentemente em funcionamento no Laboratório Nacional de Oak Ridge (ORNL - *Oak Ridge National Laboratory*, <http://www.sns.gov/>). Não entraremos muito em detalhes sobre o seu funcionamento, mas, essencialmente, nessas fontes de neutrons, prótons são acelerados a altas energias (~ 1 GeV) e colidem com um núcleo pesado (ver fig. 11). Para cada próton, de 20 a 30 neutrons são liberados e utilizados nos experimentos.

As principais características do espalhamento de neutrons, em particular quando comparados com os raios X, são:

- Neutrons espalham com o núcleo, através de interações nucleares. Dessa forma, são altamente penetrantes e sensíveis a átomos leves, o que não é o caso dos raios X (há poucos elétrons nesses átomos).
- O fator de espalhamento (ver definição mais adiante) é aproximadamente constante para os ângulos de Bragg.
- A função de espalhamento não é proporcional ao número atômico e é diferente para diferentes isótopos, permitindo a resolução isotópica.
- Neutrons possuem spin e, portanto, podem espalhar com elétrons com spins desemparelhados, permitindo estudos de difração para a resolução de estruturas de ordenamento magnético.

- Espalhamento inelástico de neutron é utilizado para o estudo da dinâmica dos átomos. Essa aplicação será discutida mais tarde, quando estudarmos esse fenômeno.

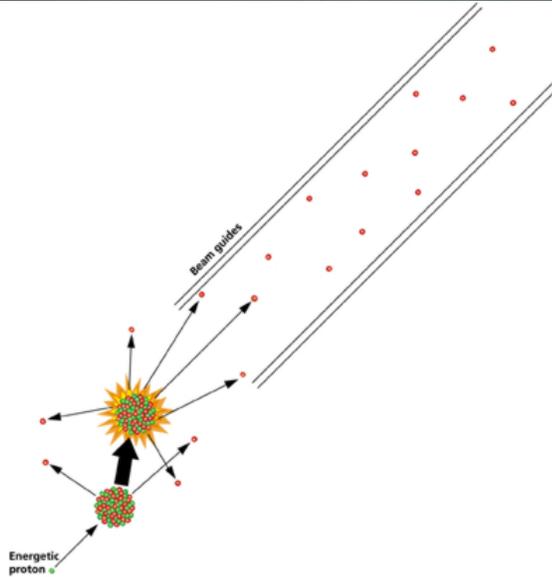
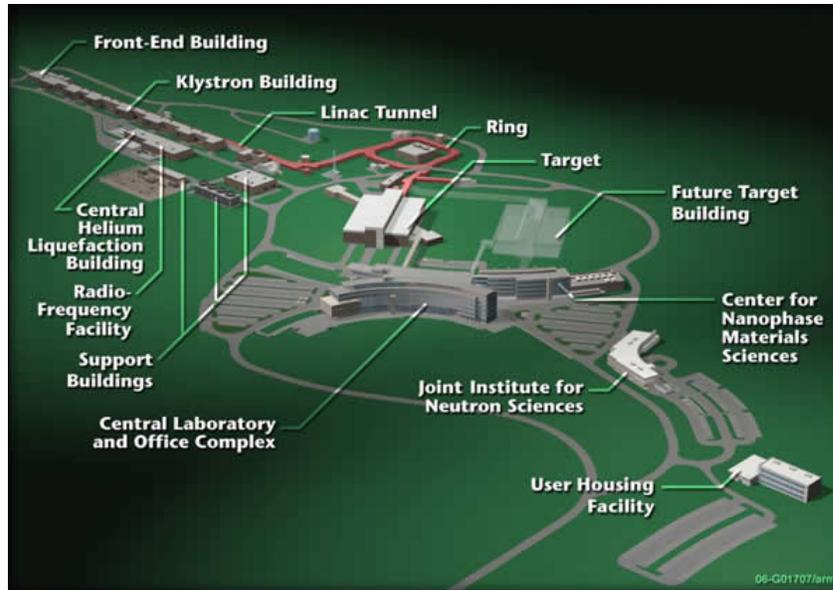


Figure 11: Planta esquemática do SNS-ORNL (acima) e esquema do processo de produção de neutrons em uma fonte de neutrons baseada em aceleradores (abaixo). (extraído de <http://www.sns.gov/>)

1.3 Elétrons

Elétrons podem ser utilizados para obter imagem direta dos materiais, como já comentamos. Isso é feito por microscopia de alta resolução por transmissão de elétrons (HRTEM - *high-resolution*

transmission electron microscopy). Além disso, é possível utilizar elétrons para experimentos de espalhamento e difração. Uma das técnicas para espalhamento de elétrons é a difração de elétrons de baixa energia (LEED - *Low Energy Electron Diffraction*). Como os elétrons de baixa energia interagem fortemente com os elétrons dos átomos (eletrostaticamente), sendo absorvidos, os elétrons tem uma baixa penetração no material (poucas camadas atômicas). Consequentemente, os experimentos de difração são realizados com os elétrons refletidos e fornecem informações sobre a estrutura das primeiras camadas atômicas. Esses experimentos precisam ser realizados em alto vácuo o que muitas vezes resulta na decomposição do material.

1.4 Átomos

Os primeiros experimentos de difração de feixes de átomos (He e H₂) foram realizados em 1930. Esses experimentos só foram desenvolvidos de forma mais rotineira com o desenvolvimento da tecnologia de ultra-alto vácuo e permitem o estudo da primeira camada atômica, devido a baixa penetração dos átomos no material.

1.5 Espalhamento

A figura 12 resume esquematicamente os diversos tipos de interações com a matéria para diferentes ondas incidentes (elétrons, neutrons, raios X) que discutimos. Vamos desenvolver aqui a teoria de difração, em linhas gerais, e que pode ser aplicada para qualquer uma das radiações/ondas incidentes.

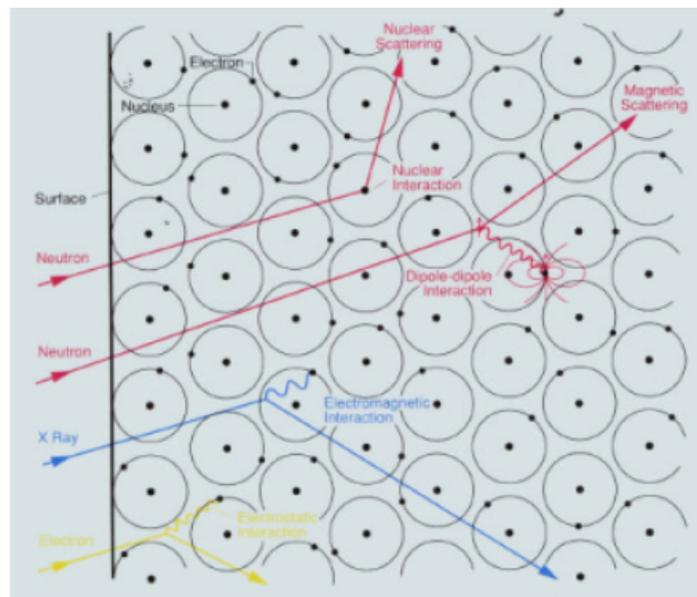


Figure 12: Tipos de espalhamento para diversas ondas incidentes.

Consideremos uma onda incidente, ψ_i com vetor de onda \vec{k}_0 e frequência ω_0 , interagindo com

um átomo:

$$\psi_i = Ae^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - i\omega_0 t} \quad (2)$$

A onda espalhada, ψ_s , adquire um vetor de onda \vec{k} . A onda pode ser descrita pela mecânica quântica, no caso de neutrons, elétrons, ou pelo eletromagnetismo, no caso dos raios X. Longe do centro espalhador, podemos descrever a onda espalhada como (ver eq. B-9 do capítulo VIII da ref. 6)

$$\psi_s \approx Ae^{-i\omega_0 t} \left[e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + \rho(\hat{r}) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \quad (3)$$

onde $\rho(\hat{r})$ é a amplitude de espalhamento, podendo ser complexa, e depende da distribuição dos centros espalhadores e da direção na qual está sendo espalhada, $\hat{r} \equiv (\theta, \phi)$.

Antes de continuarmos, é importante frisar as condições e aproximações que fizemos:

- considera-se um grande número de centros espalhadores
- a onda incidente induz a emissão de ondas esféricas com diferentes amplitude e fase
- as ondas emitidas não são espalhadas novamente; ou seja, estamos desconsiderando o *espalhamento múltiplo*. Essa aproximação, conhecida como *cinemática*, corresponde a *aproximação de Bohr de primeira ordem* na teoria quântica de espalhamento. Ela é válida para neutrons e raios X e, dentro de certos limites, para elétrons altamente energéticos. Em cristais perfeitos é possível observar efeitos *não-cinéticos (dinâmicos)* no espalhamento de raios X. Não consideraremos esses efeitos aqui.
- o ponto de observação encontra-se a uma grande distância do centro espalhador, considerando-se a dimensão de todo o sólido
- a dependência temporal da onda está explicitada na frequência ω_0 , e tem uma fase bem definida durante todo o tempo. Isso só se aplica ao caso de um único processo de emissão. Na prática, as fontes de “luz” (raios X ou neutrons) emitem a onda a partir de vários átomos (ou elétrons, dependendo da fonte) sem nenhuma correlação de fase. A exceção é no caso dos lasers como fonte de luz, o que não consideraremos aqui. O mesmo se aplica para outras ondas (elétrons, neutrons, átomos). O resultado experimental é obtido observando a intensidade originada de uma média sobre muitos eventos individuais de difração e não se espera nenhuma correlação (coerência) temporal.
- consideraremos apenas o espalhamento *elástico*, isto é, os elétrons no sólido não alteram seus estados eletrônicos

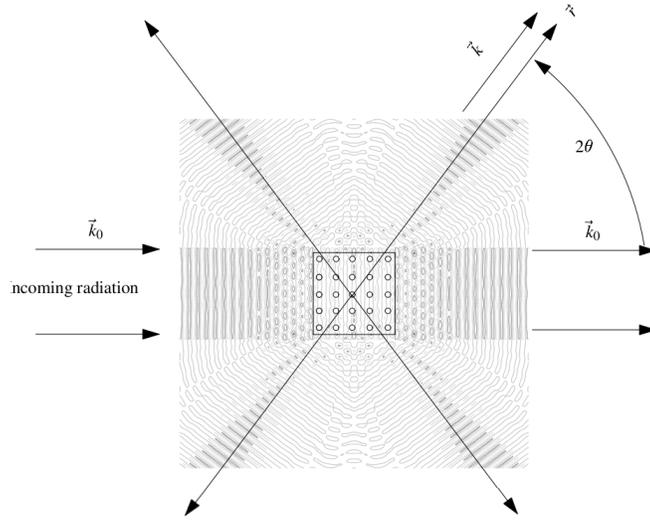


Figure 13: Geometria do experimento de espalhamento. Radiação incidente com vetor de onda incidente \vec{k}_0 e espalhada na direção \vec{r} com vetor de onda \vec{k} . O ângulo de Bragg, θ , é metade do valor do ângulo da onda espalhada. A figura 14 mostra o esquema detalhado. (extraído da ref. 4)

Os vetores incidentes e espalhados estão representados espacialmente nas figs. 13 e 14. Note que o ângulo entre a onda incidente e espalhada é 2θ , onde θ é o ângulo de Bragg, como veremos mais adiante (o ângulo entre a onda incidente e o plano atômico de espalhamento).

Na equação 3 consideramos o centro espalhador como estando na origem. Vamos estender agora para o caso do centro espalhador estiver localizado a uma distância \vec{R} da origem. O que temos nesse caso é que a onda incidente adquire uma fase $e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{R}}$ em relação a origem e, para chegar no ponto de observação, ela viaja uma distância igual a $|\vec{r} - \vec{R}|$ em vez de \vec{r} . Nesse caso, a eq. 3 fica,

$$\psi_s \sim e^{-i\omega_0 t} e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{R}} \left[e^{i\vec{k}_0 \cdot (\vec{r} - \vec{R})} + \rho(R) \frac{e^{ik|\vec{r} - \vec{R}|}}{|\vec{r} - \vec{R}|} \right] \quad (4)$$

Para valores suficientemente grandes de \vec{r} , aproximamos

$$k |\vec{r} - \vec{R}| \approx kr - k \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{R} = kr - \vec{k} \cdot \vec{R} \quad (5)$$

onde

$$\vec{k} = k_0 \frac{\vec{r}}{r} \quad (6)$$

e definindo

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (7)$$

temos,

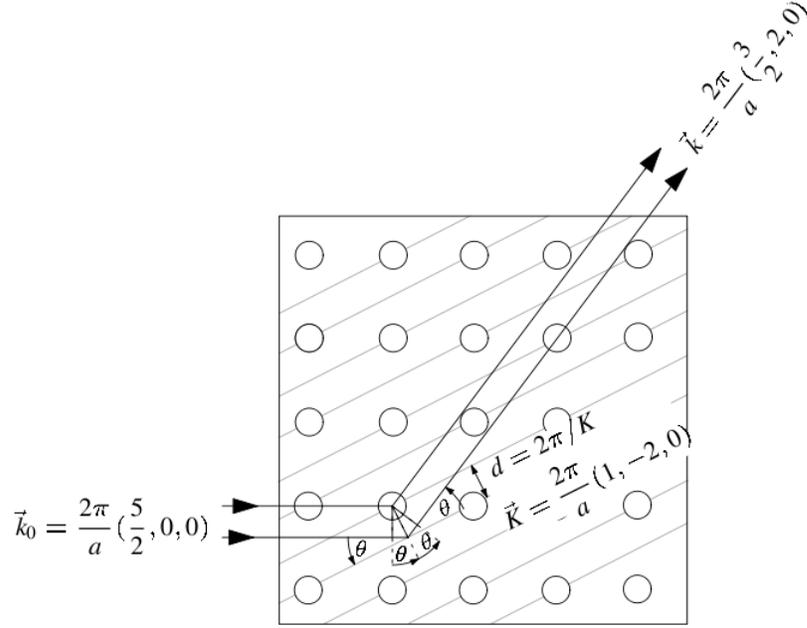


Figure 14: Espalhamento nos planos de uma rede quadrada detalhando o ângulo de Bragg, θ . (extraído da ref. 4)

$$\psi_s \sim Ae^{i\omega t} \left[e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + \rho(R) \frac{e^{i\vec{k}_0 r - i\vec{q} \cdot \vec{R}}}{r} \right] \quad (8)$$

A grandeza $\hbar\vec{q}$ representa a *transferência de momento* entre a onda incidente e a onda espalhada. O ângulo θ é conhecido como *ângulo de Bragg* e obedece a conhecida expressão de Bragg para o espalhamento (que discutiremos mais adiante), a qual pode ser obtida facilmente elevando a expressão 7 ao quadrado:

$$\begin{aligned} q^2 &= k_0^2 - 2\vec{k}_0 \cdot \vec{k} + k^2 \\ &= 2k_0^2 - 2k_0^2 \cos(2\theta) \\ &= 2k_0^2 [1 - \cos^2\theta + \sin^2\theta] \\ &= 4k_0^2 \sin^2\theta \end{aligned}$$

$$\Rightarrow q = 2k_0 \sin\theta \quad (9)$$

Se desconsiderarmos o espalhamento quando $\theta = 0$ (espalhamento central), podemos desconsiderar o primeiro termo da eq. 8. Integrando sobre a região de espalhamento, temos,

$$\psi_s \sim A e^{-i\omega_0 t} \frac{e^{ik_0 r}}{r} \int \rho(R) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} d\vec{R} \quad (10)$$

Em experimentos de difração, o que se mede é a intensidade - e não a amplitude - da onda espalhada em relação a intensidade da onda incidente:

$$I(\vec{q}) \propto \frac{|\psi_s|^2}{|\psi_i|^2} \propto \left| \int \rho(R) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} d\vec{R} \right|^2 = |\rho(\vec{q})|^2 \quad (11)$$

Novamente, $\rho(\vec{q})$ depende do tipo de espalhamento que estamos considerando e contém detalhes da interação entre o potencial espalhador e a onda incidente. O potencial espalhador depende do tipo de espalhamento que estamos considerando: átomos, elétrons, neutrons ou raios X. Na aproximação de Bohr, que utilizamos aqui, ela se expressa em função do potencial espalhador, $V(\vec{r})$ pela expressão (ver capítulo VIII da ref.),

$$\rho(\vec{q}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') d\vec{r}' \propto \int e^{-i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}' = \langle \vec{k}_0 | V | \vec{k} \rangle \quad (12)$$

A intensidade é proporcional a transformada de Fourier da densidade de espalhamento ρ em relação ao vetor de onda espalhado \vec{q} .

Nessa expressão, temos a intensidade da onda espalhada que representa a seção de choque estática, isto é, obtida experimentalmente integrando sobre todas as transferências de energia possíveis para o meio. Essa integração ocorre naturalmente na maior parte dos experimentos utilizando raios X (exceto em casos que destacaremos mais adiante) mas não é o caso dos neutrons. Inicialmente nos concentraremos no espalhamento estático, que permite obter informação estrutural sobre o sistema físico.

Se temos um sistema com muitas partículas, o que certamente é o nosso caso, o potencial de espalhamento é a soma sobre os termos originando de cada átomo individual do sistema, ou seja,

$$V(\vec{r}) = \sum_{\alpha} V_{\alpha}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) \quad (13)$$

e o elemento de matriz de espalhamento, $\langle \vec{k}_0 | V | \vec{k} \rangle$ é

$$\langle \vec{k}_0 | V | \vec{k} \rangle = \sum_{\alpha} \int e^{-i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} V(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (14)$$

Escrevendo $\vec{R}_{\alpha} = \vec{r} - \vec{r}_{\alpha}$,

$$\langle \vec{k}_0 | V | \vec{k} \rangle = \sum_{\alpha} \int e^{-i\vec{k}_0 \cdot (\vec{r}_{\alpha} + \vec{R}_{\alpha})} V(\vec{R}_{\alpha}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_{\alpha} + \vec{R}_{\alpha})} d\vec{R}_{\alpha}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\alpha} \left[\int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_{\alpha}} V(\vec{R}_{\alpha}) d\vec{R}_{\alpha} \right] e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_{\alpha}} \\
&= \sum_{\alpha} V_{\alpha}(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_{\alpha}}
\end{aligned} \tag{15}$$

onde $V(\vec{q})$ é o *fator de forma atômico* ou a transformada de Fourier do potencial atômico. Se os átomos são idênticos, podemos escrever

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega} \sim |V(\vec{q})|^2 I(\vec{q}) \tag{16}$$

onde $I(\vec{q})$ é a *função de estrutura*,

$$I(\vec{q}) = \left\langle \sum_{\alpha\alpha'} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{R}_{\alpha}-\vec{R}_{\alpha'})} \right\rangle \tag{17}$$

e depende apenas da posição dos átomos do meio espalhador e não da natureza do potencial espalhador.

Para um sistema com N átomos, $I(\vec{q})$ contém uma soma de N^2 números complexos com fases determinadas pelas posições das partículas. Se essas posições são aleatórias, como é o caso dos fluidos, então os únicos termos cuja media não se anula são aqueles para o qual $\alpha = \alpha'$ e então $\sum_{\alpha\alpha'} \rightarrow \sum_{\alpha}$. Nesse caso, $I(\vec{q})$ aumenta linearmente com N (e não com N^2), ou seja, $I(\vec{q})$ é extensiva. Podemos dividir $I(\vec{q})$ por N para obter uma forma intensiva,

$$S(\vec{q}) = \frac{I(\vec{q})}{N} \tag{18}$$

ou ainda

$$S(\vec{q}) = \frac{I(\vec{q})}{V} \tag{19}$$

onde $S(\vec{q})$ é o *fator de estrutura*. A diferença entre as duas definições é apenas por um fator $n = N/V$ e as duas definições são utilizadas, sendo a segunda mais comum em fluidos clássicos e a primeira para fluidos quânticos.

Podemos extrair uma informação importante desse resultado: quanto menor for a estrutura estudada, maior terá que ser o vetor de onda \vec{q} e, conseqüentemente, o vetor de onda incidente \vec{k}_0 . Se queremos resolver a estrutura do sólido a nível atômico e molecular, precisaremos de ondas cujo comprimento de onda seja da ordem do parâmetro de rede, ou seja, poucos angstrom. Nesse domínio, para as ondas eletromagnéticas, estamos na região dos raios X duros (da ordem de uma dezena de keV). Esse resultado demonstra algumas das suposições com as quais já vínhamos trabalhando. Para esse tipo de onda, não temos condições de medir a amplitude apenas a intensidade. Como consequência, perdemos informação sobre as fases dos centros espalhadores. Em outras palavras, não é possível, a partir do resultado experimental, realizar uma transformada de Fourier inversa

e recuperar a densidade de espalhamento. Na prática, o que se faz é buscar um modelo teórico para a estrutura, calcular o padrão de difração e comparar com o experimental. Os parâmetros do modelo serão ajustados até concordar com o valor experimental. Essa metodologia tem limitações, no entanto, para estruturas complexas. Durante muitas décadas considerou-se o problema das fases como um problema sem solução (exata) (ver ref. 8). Mesmo com o desenvolvimento de técnicas numéricas, baseadas na redundância de informações contidas no difratograma, estruturas mais complexas necessitam técnicas experimentais mais sofisticadas para serem determinadas. Entre essas técnicas está o espalhamento anômalo, isso é, quando o espalhamento ocorre em uma região de absorção por parte do cristal (o espalhamento não é mais elástico). Essa técnica requer fontes de alta intensidade de raios X (síncrotron) e tem desempenhado um papel fundamental na resolução de estruturas de proteínas.

Vamos introduzir agora a *função de Patterson*, que é a transformada de Fourier da intensidade difratada, e que desempenha um papel importante na análise das estruturas. Para isso, vamos reescrever a eq. 11 na forma,

$$In(\vec{q}) \propto \int \rho(\vec{R})e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}}d\vec{R} \int \rho(\vec{R}')e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}'}d\vec{R}' \quad (20)$$

As integrais são sobre todo o espaço. Podemos substituir \vec{R}' por $\vec{R}' + \vec{R}$ na segunda integral,

$$I(\vec{q}) \propto \int e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}'}d\vec{R}' \int \rho(\vec{R})\rho(\vec{R} + \vec{R}')d\vec{R} \quad (21)$$

A função de Patterson é a função de autocorrelação da densidade de espalhamento:

$$P(\vec{R}') = \int \rho(\vec{R})\rho(\vec{R}' + \vec{R})d\vec{R} \quad (22)$$

Ela possui valores máximos sempre que \vec{R}' corresponder a um vetor entre dois átomos da estrutura.

2 Função de correlação

A discussão precedente mostra que a função de estrutura (ou o fator de estrutura) contém informação sobre o valor médio da posição dos átomos. O que temos, na verdade, é a transformada de Fourier da *função de correlação da densidade de partículas*. Essa grandeza desempenhará um papel importante na nossa discussão ao longo do curso e vamos dedicar um pouco de atenção a ela.

O operador número de densidade nos dá o número de partículas por unidade de volume na posição \vec{r} (no espaço tridimensional) e é definido por

$$n(\vec{r}) \equiv \sum_{\alpha} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) \quad (23)$$

Aqui é útil reforçarmos o que queremos dizer por operador número de densidade. Em sistemas quânticos, \vec{r}_α é o operador posição da partícula α enquanto que em sistemas clássicos essa grandeza representa a variável dinâmica que especifica a posição da partícula α . Em ambos os casos, $n(\vec{r})$ pode ser interpretado como um *operador* no sentido que ele é a função das variáveis dinâmicas \vec{r}_α . A media sobre o ensemble do operador densidade é a densidade media $\langle n(\vec{r}) \rangle$ em \vec{r} . Observe que como estamos assumindo a ergodicidade para o sistema físico, quando falamos em media sobre o ensemble estamos querendo dizer também uma media temporal (exceto quando explicitado).

Observe que

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (24)$$

como é de se esperar.

Consideremos agora o caso de fluidos isotrópicos e homogêneos (gás, por exemplo). nesse caso $\langle n(\vec{r}) \rangle$ é independente de \vec{r} e é simplesmente a densidade média $n = N/V$ (observe a questão de unidades no caso da soma sobre funções delta na eq. 23). A independência em \vec{r} é uma consequência da simetria por translação infinitesimal e rotação infinitesimal característica do fluido. Ou seja, não pode haver nenhuma dependência nem com a direção de \vec{r} nem com a posição de \vec{r} . O mesmo não acontece quando essas simetrias são quebradas, como no caso dos cristais, quando $n(\vec{r})$ é uma função periódica em \vec{r} .

Funções de correlação da densidade são medias de ensemble de produtos do operador densidade em diferentes pontos do espaço. A função mais importante é a função de correlação densidade-densidade de dois pontos, $C_{nn}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$,

$$\begin{aligned} C_{nn}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \langle n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2) \rangle \\ &= \left\langle \sum_{\alpha, \alpha'} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_\alpha) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_{\alpha'}) \right\rangle \end{aligned} \quad (25)$$

A função de correlação é a transformada de Fourier da função de correlação densidade-densidade:

$$\begin{aligned} I(\vec{q}) &= \left\langle \sum_{\alpha \alpha'} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_\alpha - \vec{r}_{\alpha'})} \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_{\alpha \alpha'} \int \int e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_\alpha) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_{\alpha'}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right\rangle \\ &= \int \int e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \langle n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2) \rangle d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= \langle n(\vec{q})n(-\vec{q}) \rangle \end{aligned} \quad (26)$$

onde

$$n(\vec{q}) = \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} n(\vec{r}) = \sum_{\alpha} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_{\alpha}} \quad (27)$$

é a transformada de Fourier da densidade. O espalhamento mede a transformada de Fourier da função de correlação densidade-densidade. Temos, no entanto, uma severa limitação. O espalhamento mede intensidade, não tendo informação sobre as fases das amplitudes. Ou seja, é possível reconstruir $C_{nn}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ a partir de $I(\vec{q})$ mas somente no caso particular em que $C_{nn}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ depende de $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$. Esse é o caso dos fluidos homogêneos mas não é o caso dos sólidos cristalinos. Esse problema é conhecido como o problema de fases e existem diversas maneiras de contorná-lo, como por exemplo a difração anômala. Não entraremos em detalhe aqui mas apenas observaremos que a solução não é trivial.

Vamos considerar agora outras funções de correlação que são úteis na análise dos estados da matéria. Em primeiro lugar, observemos o limite de grande separação $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow \infty$. Nesse caso, a função de correlação tende ao produto da media das densidades,

$$C_{nn}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow_{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow \infty} \langle n(\vec{r}_1) \rangle \langle n(\vec{r}_2) \rangle \quad (28)$$

Definimos a *função de Ursell* $S_{nn}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ como sendo

$$\begin{aligned} S_{nn}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= C_{nn}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \langle n(\vec{r}_1) \rangle \langle n(\vec{r}_2) \rangle \\ &= \langle [n(\vec{r}_1) - \langle n(\vec{r}_1) \rangle] [n(\vec{r}_2) - \langle n(\vec{r}_2) \rangle] \rangle \\ &= \langle \delta n(\vec{r}_1) \delta n(\vec{r}_2) \rangle \end{aligned} \quad (29)$$

que nada mais é do que a função de correlação flutuação-flutuação do sistema, ou seja, a correlação entre a variação da densidade local em relação a densidade média. Como discutimos, a função de Ursell decai para zero para valores grandes de $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$, exceto quando o sistema encontra-se próximo de uma transição de fase (quando as flutuações crescem rapidamente). Tipicamente, para distâncias $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ maiores que uma distância característica do sistema, em geral da ordem da separação entre partículas, a função de Ursell decai rapidamente para zero. Veremos mais tarde que a função de correlação das flutuações desempenha um importante papel nas transições de fase e na resposta do sistema.

Uma definição alternativa para a função de correlação é

$$S_{nn}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \langle \delta n(\vec{r}_1) \delta n(\vec{r}_2) \rangle - \langle n(\vec{r}_1) \rangle \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (30)$$

que difere da definição anterior pelo segundo termo.

A transformada de Fourier da função de Ursell é definida como uma integral dupla na posição

vezes o inverso do volume $V = \int d\vec{r}$,

$$S_{nn}(\vec{q}) = \frac{1}{V} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} S_{nn}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (31)$$

Como $S_{nn}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ é de curto alcance espacial, a sua transformada de Fourier é uma grandeza intensiva que torna-se independente de V no limite de volumes grandes. Desta forma, a função de estrutura pode ser escrita como

$$\begin{aligned} I(\vec{q}) &= \int \int e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \langle n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) \rangle d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= \int \int e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} [S_{nn}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \langle n(\vec{r}_1) \rangle \langle n(\vec{r}_2) \rangle] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= \left| \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \langle n(\vec{r}) \rangle d\vec{r} \right|^2 + V S_{nn}(\vec{q}) \end{aligned} \quad (32)$$

Devemos observar aqui que se $\langle n(\vec{q}) \rangle$ não for nulo, ele é proporcional ao volume e temos um termo em $I(\vec{q})$ que é proporcional a V^2 . No caso dos líquidos, onde $\langle n(\vec{r}) \rangle \equiv \langle n \rangle$, temos

$$\langle n(\vec{q}) \rangle = \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \langle n(\vec{r}) \rangle d\vec{r} = \langle n \rangle V \delta_{\vec{q},0} \quad (33)$$

e então,

$$S(\vec{q}) = S_{nn}(\vec{q}) + \langle n \rangle^2 (2\pi)^3 \delta(\vec{q}) \quad (34)$$

onde usamos $V \delta_{\vec{q},0} = (2\pi)^3 \delta(\vec{q})$ (ver Apêndice A2 do CL sobre as transformadas de Fourier). Ou seja, para líquidos isotrópicos e homogêneos, a função de estrutura é a transformada da função de Ursell ou seja da função de correlação das flutuações de densidade, exceto para $\vec{q} = 0$. De forma geral, temos

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{V} \left| \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \langle n(\vec{r}) \rangle d\vec{r} \right|^2 + S_{nn}(\vec{q}) \quad (35)$$

onde $S_{nn}(\vec{q})$ é intensiva e o primeiro termo tem contribuições proporcionais ao volume.

A forma mais comum de relacionar a correlação entre as partículas e a estrutura do sistema é por meio da *função de distribuição de pares* $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, a qual é definida na forma

$$\begin{aligned} \langle n(\vec{r}_1) \rangle g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \langle n(\vec{r}_2) \rangle &\equiv \left\langle \sum_{\alpha \neq \alpha'} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_\alpha) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_{\alpha'}) \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_{\alpha, \alpha'} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_\alpha) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_{\alpha'}) \right\rangle - \left\langle \sum \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_\alpha) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_\alpha) \right\rangle \end{aligned}$$

$$= \langle n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2) \rangle - \langle n(\vec{r}_1) \rangle \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (36)$$

O significado físico de $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ é claro: partindo de uma partícula localizada em \vec{r}_1 , a função de distribuição de par é a probabilidade de encontrarmos uma outra partícula em um volume $d\vec{r}_2$ em torno da posição \vec{r}_2 e normalizada pela densidade. No caso de um sistema homogêneo e invariante translacionalmente, $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ só pode depender da posição relativa entre as partículas, ou seja,

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow g(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (37)$$

ou seja,

$$\begin{aligned} \langle n \rangle^2 g(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) &= \frac{1}{V} \int d\vec{r} \left\langle \sum_{\alpha \neq \alpha'} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_\alpha) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_{\alpha'}) \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_{\alpha \neq \alpha'} \frac{1}{V} \int d\vec{r}_2 \delta(\vec{r} + \vec{r}_2 - \vec{r}_\alpha) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_{\alpha'}) \right\rangle \\ &= \frac{1}{V} \left(\sum_{\alpha \neq \alpha'} \delta(\vec{r} - \vec{r}_\alpha + \vec{r}_{\alpha'}) \right) \end{aligned} \quad (38)$$

onde fizemos $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$. Ainda, a soma sobre α' considera todos os valores possíveis da diferença $\vec{r}_\alpha - \vec{r}_{\alpha'}$ de forma que para todo valor de α cada termo da soma é α' é idêntico, ou seja,

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{\langle n \rangle} \left\langle \sum_{\alpha \neq 0} \delta(\vec{r} - \vec{r}_\alpha + \vec{r}_0) \right\rangle \quad (39)$$

A função de distribuição de pares é particularmente conveniente para ser calculada em cálculos de simulação do sistema de partículas. Considere a fig. , que representa uma certa configuração da posição das partículas em um ensemble de configurações possíveis. Escolhemos uma partícula e definimos a origem das coordenadas nessa partícula. Podemos calcular $g(\vec{r})$ simplesmente contando o número de partículas em um certo elemento de volume, ou seja, assumindo um certo elemento de volume $d\vec{r}$, contamos o número de partículas nesse elemento de volume numa posição \vec{r} . Fazendo a média sobre a escolha de todas (ou, na prática, várias) partículas colocadas na origem e dividindo por $\langle n \rangle d\vec{r}$ temos o valor de $g(\vec{r})$. Para um sistema não correlacionado, como os gases ideais, onde não há interação entre as partículas, $g(\vec{r})$ não pode depender da posição \vec{r} . Logo,

$$\begin{aligned} \int \langle n \rangle g(\vec{r}) d\vec{r} &= N - 1 \\ \Rightarrow g(\vec{r}) &= \left(1 - \frac{1}{N} \right) \rightarrow 1 \end{aligned} \quad (40)$$

As interações levam a $g(\vec{r})$ apresentar estruturas, como veremos a seguir.

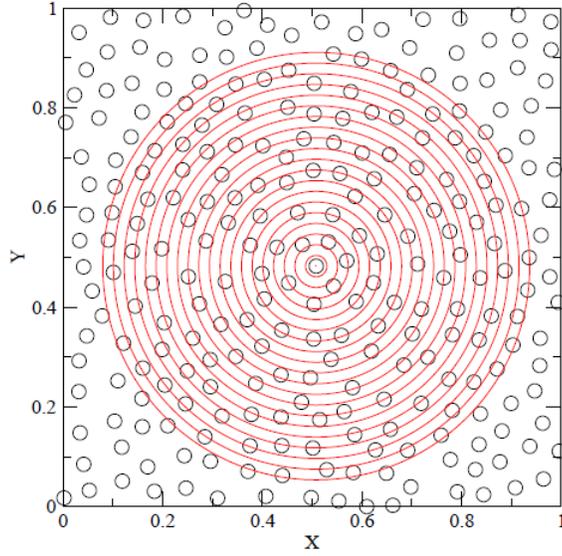


Figure 15: Configuração de distribuição de partículas para o cálculo da função de distribuição radial começando de uma partícula no centro.

Vamos considerar agora o fator de estrutura para um fluido isotrópico homogêneo. Partindo da equação 32, temos

$$\begin{aligned}
 S(\vec{q}) &= \frac{1}{V} \int e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)} \langle n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2) \rangle d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
 &= \frac{1}{V} \int e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)} \left\langle \sum_{\alpha\alpha'} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_\alpha) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_{\alpha'}) \right\rangle d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
 &= \frac{1}{V} \int e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)} \left\langle \sum_{\alpha} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_\alpha) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_\alpha) \right\rangle d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
 &+ \frac{1}{V} \int e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)} \left\langle \sum_{\alpha \neq \alpha'} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_\alpha) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_{\alpha'}) \right\rangle d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (41)
 \end{aligned}$$

mas,

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{V} \int e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)} \left\langle \sum_{\alpha} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_\alpha) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_\alpha) \right\rangle d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 &= \frac{1}{V} \left\langle \sum_{\alpha} \left| \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \delta(\vec{r} - \vec{r}_\alpha) d\vec{r} \right|^2 \right\rangle \\
 &= \langle n \rangle \quad (42)
 \end{aligned}$$

e, fazendo $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ no segundo termo,

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V} \int e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)} \left\langle \sum_{\alpha \neq \alpha'} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_\alpha) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_{\alpha'}) \right\rangle d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 &= \frac{1}{V} \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \left\langle \sum_{\alpha \neq \alpha'} \delta(\vec{r} - \vec{r}_\alpha + \vec{r}_2) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_{\alpha'}) \right\rangle d\vec{r} d\vec{r}_2 \\
&= \frac{1}{V} \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \left\langle \sum_{\alpha \neq \alpha'} \delta(\vec{r} - \vec{r}_\alpha + \vec{r}_{\alpha'}) \right\rangle d\vec{r} \\
&= \langle n \rangle \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \left\langle \sum_{\alpha \neq 0} \delta(\vec{r} - \vec{r}_\alpha + \vec{r}_0) \right\rangle d\vec{r} \\
&= \langle n \rangle^2 \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} g(\vec{r}) d\vec{r} \tag{43}
\end{aligned}$$

Finalmente, juntando os termos, temos

$$S(\vec{q}) = \langle n \rangle \left[1 + \langle n \rangle \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} g(\vec{r}) d\vec{r} \right] \tag{44}$$

Dessa forma temos o fator de estrutura, observado experimentalmente, diretamente associado com a função de distribuição de par. Para um gás ideal, não interagente, $g(\vec{r}) = 1$. Nesse caso,

$$S(\vec{q}) = \langle n \rangle [1 + \langle n \rangle (2\pi)^3 \delta(\vec{q})] \tag{45}$$

que é o resultado obtido anteriormente uma vez que para um fluido isotrópico homogêneo $S_{nn}(\vec{q}) = \langle n \rangle$.

Para o sistema isotrópico, não há dependência com a direção, portanto $g(\vec{r}) \rightarrow g(r)$, onde $r = |\vec{r}|$. $g(r)$ é a *função de distribuição radial*. Podemos escrever o fator de estrutura nesse caso na forma

$$\begin{aligned}
S(\vec{q}) &= \langle n \rangle \left[1 + \langle n \rangle \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} g(r) d\vec{r} \right] \\
&= \langle n \rangle \left[1 + 2\pi \langle n \rangle \int r^2 g(r) \int_0^\pi \exp(-ikr \cos \theta) \sin \theta d\theta dr \right] \\
&= \langle n \rangle \left[1 + 4\pi \langle n \rangle \int_0^\infty r^2 g(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr \right] \tag{46}
\end{aligned}$$

onde vemos que $S(\vec{q}) \rightarrow S(q)$, como era de se esperar devido a isotropicidade do fluido.

Antes de prosseguirmos, vamos examinar a média sobre ensemble. Como já discutido, a medida experimental realiza na prática uma média temporal, isto é, um certo tempo de medida é realizado o que permite que o sistema passe por diversas configurações. Assumindo a ergodicidade, a média temporal equivale a média sobre ensemble. Para examinarmos isso em mais detalhe, consideremos um hamiltoniano de N partículas interagente,

$$H = \sum_{\alpha=1}^N \frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + V_N(\vec{r}^N) \quad (47)$$

onde \vec{r}^N representa o conjunto de N vetores posição \vec{r}_{α} , a media sobre ensemble para a posição de uma partícula pode ser escrita no ensemble canônico na forma

$$\langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) \rangle = \frac{\int \dots \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) \exp(-\beta V(\vec{r}^N)) d\vec{r}^N}{Z_N(V, T)} \quad (48)$$

onde

$$Z_N(V, T) = \int \dots \int \exp(-\beta V(\vec{r}^N)) d\vec{r}^N \quad (49)$$

Temos então,

$$\begin{aligned} n(\vec{r}) &= \left\langle \sum_{\alpha=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) \right\rangle \\ &= \frac{N!}{(N-1)!} \frac{\int \dots \int \exp(-\beta V(\vec{r}^N)) d\vec{r}^{N-1}}{Z_N(V, T)} \end{aligned} \quad (50)$$

Observe que

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (51)$$

como é de se esperar.

Podemos ainda escrever a media sobre ensemble explicitamente,

$$\left\langle \sum_{\alpha \neq \alpha'} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_{\alpha}) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_{\alpha'}) \right\rangle = \frac{N!}{(N-2)!} \frac{\int \dots \int \exp(-\beta V(\vec{r}^N)) d\vec{r}^{N-2}}{Z_N(V, T)} \quad (52)$$

e,

$$\int \int \left\langle \sum_{\alpha \neq \alpha'} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_{\alpha}) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_{\alpha'}) \right\rangle d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = N(N-1) \quad (53)$$

2.1 EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*)

Antes de analisarmos casos específicos de matéria condensada, vamos examinar uma outra técnica que permite determinar a estrutura dos materiais. Nesse caso, o raio X é sintonizado próximo de uma ressonância de absorção E_a . Se a radiação incidente possui energia E acima do limiar de absorção, o átomo emite um elétron com energia $E - E_a$ e um vetor de onda $\hbar k = \sqrt{2m(E - E_a)}$. Esse elétron

é espalhado pelos átomos vizinhos. A onda espalhada retorna ao átomo origina e interfere com o processo de emissão do elétron (ver figura). A consequência é que os raios X terão uma dificuldade crescente para emitir o elétron, criando uma depressão no coeficiente de absorção de raios X, $\alpha(E)$. Se a localização do átomo vizinho é R_j , então o caminho total da onda espalhada e que retorna é $2R_j$. O resultado é que o coeficiente de absorção tem a forma

$$\begin{aligned} \alpha(E) &\propto \sum_j \left| 1 + \left[e^{-R_j/l_T} e^{ikR_j} \frac{f}{R_j} \right] \right|^2 \\ &\sim \left\langle \int ds g(s) e^{-2s/l_T} \cos(2ks) \right\rangle \end{aligned} \quad (54)$$

O coeficiente de absorção observado experimentalmente possui oscilações para energias que podem ir até $1000 eV$ acima do limiar de absorção. l_T é o livre caminho médio dos elétrons no sólido. A transformada de Fourier dessas oscilações está relacionada a função de distribuição de par, ou seja, que permite medir a probabilidade de encontrarmos átomos em torno do átomo que possui o limiar de absorção considerado. EXAFS nos dá acesso, portanto, a estrutura local em torno de átomos específicos. A figura mostra um exemplo típico do espectro de EXAFS. EXAFS começa em torno de $50 eV$ do limiar de absorção e vai até aproximadamente $1000 eV$. EXAFS permite a análise de materiais cristalinos mas também materiais amorfos e líquidos dentro do mesmo tratamento teórico.

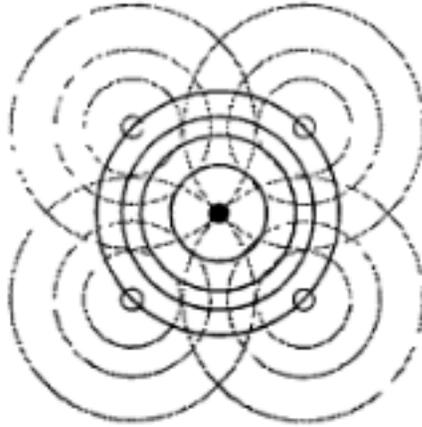


Figure 16: Esquema do espalhamento e interferência da onda retro-espalhada pelos átomos vizinhos em um experimento de EXAFS. Extraído de Mr.

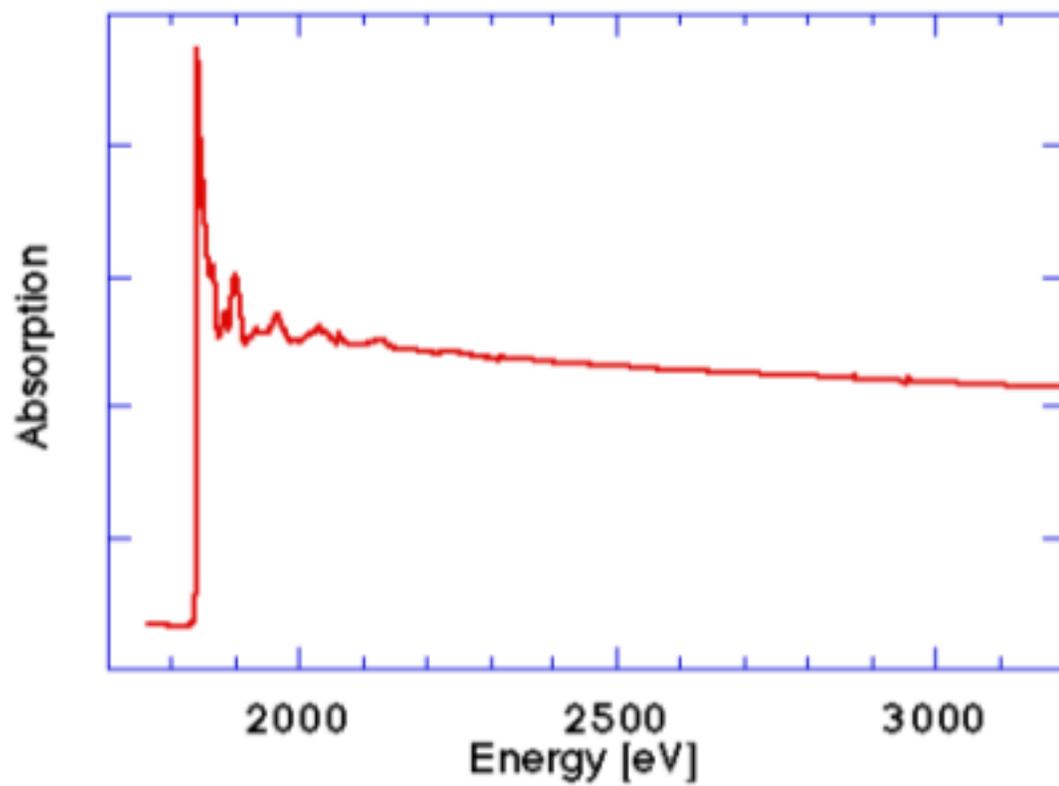


Figure 17: Espectro típico de EXAFS.

References

- [1] P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, **Principles of Condensed Matter Physics**, Cambridge University Press, 2000.
- [2] H. Ibach and Hans Lüth, **Solid-State Physics: An Introduction to Theory and Experiment**, Springer-Verlag, 2nd Ed., 1995.
- [3] N.W. Aschroft and N.D. Mermin, **Solid State Physics**, Saunders College International Edition, 1976.
- [4] M.P. Mader, **Condensed Matter Physics**, John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [5] B.K. Vainshtein, **Fundamentals of Crystals: symmetry and Methods of Structural Crystallography**, vol. 1 de **Modern Crystallography**, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [6] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, **Mécanique Quantique**, Tome II, Hermann, Paris, 1980.
- [7] J. Als-Nielsen e Des McMorrow, **Elements of Modern X-Ray Physics**, John Wiley & Sons, 2001.
- [8] H.A. Hauptmann, “The Phase Problem of X-Ray Crystallography”, *Physics Today*, p.4, November 1989.
- [9] V.K. Pecharsky e P.Y. Zavalij, **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**, Springer-Verlag, 2005.