

Desenvolvimento de uma abordagem em Python visando o controle e análise de dados para experimentos de difração de raios X de alta resolução

Hugo Henrique Valim de Lima Campos

Universidade de São Paulo
Escola de Engenharia de Lorena
Dezembro de 2020

Desenvolvimento de uma abordagem em Python visando o controle e análise de dados para experimentos de difração de raios X de alta resolução

Hugo Henrique Valim de Lima Campos

Orientador: Dr. Guilherme Calligaris de Andrade

Universidade de São Paulo
Escola de Engenharia de Lorena
Dezembro de 2020

Resumo

O tratamento de dados e o controle de movimento do difratômetro são aspectos importantes que podem melhorar o sucesso de um experimento de difração de raios X significativamente. Um processamento acurado do sinal detectado em resultados com significado físico levam a um rápido entendimento do objeto de estudo, além de auxiliar na capacidade de decisão. Similarmente, uma interface amigável e intuitiva de controle para experimentos que depende, tanto no movimento de amostra, quanto do de detector pode impactar significativamente na experiência geral e otimizar a utilização do tempo de linha. Mapas do espaço recíproco, de (PIETSCH; HOLY; BAUMBACH, 2006) são exemplos que poderiam tirar vantagem dessa abordagem ao utilizar os detectores de área disponíveis na linha EMA do Sirius. Em poucas palavras, é necessário a transformação dos dados no sistema de coordenadas do laboratório (ângulos) para o espaço recíproco (vetor Q). Por cima disso, a ferramenta para o controle seria também capaz de mover e sondar direções distintas do espaço recíproco dependendo das características da amostra. Todo esse processo tem o potencial de ser feito “por de baixo dos panos”, fazendo com que seja fácil para os usuários controlarem o experimento e ter seus resultados já durante o tempo de linha. Com isso em mente, no presente trabalho é mostrado alguns dos progressos relativos à customização e integração de ferramentas desenvolvidas em Python focadas em experimentos de difração de raios X (DRX) para monocristais e filmes finos. Será comparado a estratégia atual para substituir o software de controle da linha SPEC (SPEC, 1998) usando bibliotecas em Python (como o *xrayutilities*, de (KRIEGNER; WINTERSBERGER; STANGL, 2013)), particularmente para o caso do Difratômetro Huber (4S+2D) disponível na linha EMA. Com respeito ao tratamento de dados, algumas das soluções ao lidar com intensidades não igualmente espaçadas durante o desenvolvimento de um mapeamento de espaço recíproco tridimensional (3D-RSM) também são mostrados. Além disso, scripts de usuários (ou “macros”) podem também ser compatíveis com esse ambiente ao usar a uma linguagem tão popular no meio científico quanto o Python, no momento isso permitirá o desenvolvimento constante de software pelo pessoal do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Palavras-chaves: Difração de raios X. Python. Controle e tratamento de dados. Difratômetro. 3D-RSM.

Abstract

Data treatment and setup movement control are essential aspects that can improve the success rate of an X-ray diffraction experiment significantly. A robust and seamless processing of the detected signals into physically-meaningful results leads to a fast understanding of the object of study, as well as a decision-making support. Similarly, a friendly and intuitive control-interface for experiments that rely on both samples and detectors movement can significantly impact the overall experience while optimizing the usage of allocated beamtime. Reciprocal Space Maps, from (PIETSCH; HOLY; BAUMBACH, 2006) is an example that could take advantage of such an approach when using the available area detectors at the EMA beamline at Sirius. In a few words, it requires the transformation of the data from the laboratory-space (angles) into the reciprocal space coordinates (Q vector). On top of that, the experiment controlling tool would also be able to move and probe distinct directions of the reciprocal space depending on the sample features. All of this process has the potential to be performed “under the hood”, making it easier for users to control the experiment and have their results already during the beamtime. With this in mind, here is presented some of the progress regarding the customization and integration of python-based tools focused on single-crystals and epitaxial thin films X-ray diffraction experiments (XRD). Here, it will be discussed the current strategy to replace the beamline controlling software SPEC (SPEC, 1998) into Python libraries (such as xrayutilities, from (KRIEGNER; WINTERSBERGER; STANGL, 2013)), particularly for the case of the (4S+2D) Huber diffractometer available at EMA. On the data treatment side, some of the solutions in dealing with non-regularly spaced data during the development of a three-dimensional reciprocal space maps (3D-RSM) results are also shown. Furthermore, users scripts (or “macros”) may also be compatible with this environment by using a popular scientific programming language as Python, at the same time it allows constant software development by the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) staff.

Key-words: X-ray diffraction. Python. Control and data treatment. Diffractometer. 3D-RSM.

Sumário

1	Introdução	8
1.1	Motivação	9
1.2	Objetivos	9
2	Teoria	11
2.1	Convenções iniciais	11
2.2	Intensidade	11
2.2.1	Intensidade para interferência de duas ondas	12
2.3	Difração	13
2.3.1	Difração de Fraunhofer	13
2.3.2	Rede de difração unidimensional	15
2.3.3	Par de fendas	15
2.3.4	Difração por N fendas	17
2.4	Difração de raios X	21
2.4.1	Cristalografia	21
2.4.1.1	Rede	21
2.4.1.2	Base	23
2.4.1.3	Planos cristalográficos	24
2.4.1.4	Rede recíproca	26
2.4.2	Espalhamento por uma nuvem de elétrons livres	29
2.4.3	Espalhamento por um cristal	31
2.4.4	Condição de difração de Bragg	31
2.4.5	Condição de difração de Laue	32
2.4.6	Soma da rede	33
2.4.6.1	Soma em uma dimensão	33
2.4.6.2	Soma em duas e três dimensões	34
2.4.7	Contribuição da base	35
2.4.8	Esfera de Ewald	35
3	Controle e automação do difratômetro	38
3.1	Equação do difratômetro	38
3.2	Pseudo-ângulos	41
3.3	Cálculo da matriz de orientação	44
3.3.1	Calculo de U a partir de 2 reflexões	45
3.3.2	Calculo de U a partir de 3 reflexões	46
3.4	Modos de operação	47
4	Mapeamento do espaço recíproco	48
4.1	Imagens digitais	48
4.2	Tipos de Plots	50
4.2.1	Plots 1D	50
4.2.2	Plots 2D	50
4.2.3	Plots 3D	52

5	Metodologia	54
5.1	Controle do difratômetro	54
5.2	Reconstrução tridimensional do espaço recíproco em Python	55
6	Resultados e Discussão	56
6.1	<i>Diffraction Angles Finder</i> (DAF)	56
6.1.1	Definição dos parâmetros básicos	57
6.1.2	Movimentação	60
6.1.3	Utilitários	64
6.1.4	Validação dos cálculos do DAF	65
6.2	Reconstrução tridimensional do espaço recíproco	67
7	Conclusão	74
8	Perspectivas	75
	Referências	77
	APÊNDICE A – Tensor métrico	78
	APÊNDICE B – Cálculo da matriz B	79

Lista de Figuras

Figura 2.1	Difração por um pequeno furo visto em um anteparo a uma distância R .	13
Figura 2.2	Difração pela abertura do anteparo S observada em um ponto distante P .	14
Figura 2.3	Difração por duas fendas.	16
Figura 2.4	Gráfico mostrando a modulação no fator de interferência devido ao fator de difração para a difração por duas fendas.	17
Figura 2.5	Gráfico mostrando a relação entre o número de fendas e os picos obtidos.	19
Figura 2.6	Gráfico evidenciando a modulação causada no fator de interferência para N fendas.	20
Figura 2.7	Redes bidimensionais. (a) Rede bidimensional. (b) Rede bidimensional ilustrando o fato de que os vetores da base podem ser tomados arbitrariamente. (c) uma célula unitária primitiva que não reflete a simetria retangular da rede. (d) O ponto P é descrito por múltiplos não inteiros dos vetores da \mathbf{a}_1''' e \mathbf{a}_2''' .	22
Figura 2.8	Célula unitária tridimensional mostrando os vetores da base juntamente com os ângulos entre eles.	24
Figura 2.9	Convolução entre a base de átomos e a rede formando um cristal.	24
Figura 2.10	Planos cristalográficos definidos através dos índices de Miller.	25
Figura 2.11	Famílias de planos em uma rede bidimensional evidenciando a distância d_{hkl} .	26
Figura 2.12	Comparação entre rede real e rede recíproca para uma, duas, e três dimensões.	28
Figura 2.13	Plano cristalográfico evidenciando que o vetor \mathbf{G} é perpendicular a essa família.	29
Figura 2.14	Espalhamento elástico por uma nuvem de elétrons em volta de um átomo. (a) ondas espalhadas com diferentes amplitudes e fase. (b) vetor espalhamento \mathbf{Q} descrito como a diferença vetorial de \mathbf{k}^i e \mathbf{k}^f .	30
Figura 2.15	A lei de Bragg descreve a difração da radiação elasticamente espalhada por uma família de planos atômicos, que possuem distância d_{hkl} . Para a condição ser satisfeita, a diferença entre os feixes difratados adjacentes deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda. O Vetor \mathbf{Q} é a diferença vetorial entre o feixe incidente e o feixe difratado.	32
Figura 2.16	(a): Feixes espalhados pelos átomos dentro de uma célula unitária. (b): Diagrama de Argand representado a soma que culmina no fator de estrutura.	36
Figura 2.17	(a): Ponto sobre a rede recíproca $h = 1, k = 2$. (b): Círculo de Ewald com \mathbf{k}^i incidindo sobre a origem e com sua base em A . (c): Círculo de Ewald escolhido para cair sobre a reflexão (12). (d): Vários pontos da rede tocando o círculo de Ewald.	37
Figura 2.18	Círculo de Ewald para um feixe policromático, satisfazendo todas as condições de difração em seu interior.	37
Figura 3.1	Desenho do difratômetro Huber.	39
Figura 3.2	Desenho esquemático de um difratômetro.	39
Figura 3.3	Definição de alguns pseudo-ângulos mostrados com o vetor de espalhamento e a esfera de Ewald.	42
Figura 4.1	Imagem de uma roi de um detector de área em que o pico de difração da reflexão (005) do LAO é mostrado.	49
Figura 4.2	Fotos de um detector de área empilhadas usando a biblioteca voltada para a visualização de dados <i>Mayavi</i> .	50
Figura 4.3	Gráfico 1D da difração de raios X de um monocristal de LAO.	51
Figura 4.4	Gráfico 2D da difração de raios X de um cristal de LAO.	51

Figura 4.5	Gráfico 3D de da difração de raios X de um filme de óxido de cobalto (Co_3O_4) em um substrato de safira (Al_2O_3) gerado em MATLAB. (a) Vista 3D. (b) Vista do plano Q_xQ_z . (c) Vista do plano Q_xQ_y .	53
Figura 6.1	Interface gráfica gerado pelo comando <i>daf.rmap</i> . Nela, pode-se clicar em qualquer um dos <i>hkl</i> disponíveis para realizar o cálculo dos ângulos necessários para atingir aquela reflexão.	62
Figura 6.2	Cálculo gerado ao clicar em um <i>hkl</i> na interface gráfica da função <i>daf.rmap</i> .	63
Figura 6.3	Interface gráfica da função <i>daf.rmap</i> gerada para energia em 12 keV.	63
Figura 6.4	Gráfico do primeiro resultado das macros comparando para todos os tipos de células unitárias os acertos entre DAF e SPEC.	66
Figura 6.5	Gráfico feito após a alteração na lógica de chutes iniciais do DAF, comparando os resultados com o SPEC para todas os tipos de células unitárias, nele é possível ver que um número muito maior de reflexões foi encontrado pelo DAF.	66
Figura 6.6	Comparação entre os acertos para o modo 215 de uma célula unitária cúbica entre DAF e SPEC, evidenciando a proporção de reflexões encontradas que estavam dentro das restrições impostas.	67
Figura 6.7	Gráfico gerado pelo <i>Mayavi</i> utilizando as matrizes de endereço Q_x , Q_y , Q_z , e a matriz de intensidade, sem nenhum tipo de tratamento.	68
Figura 6.8	Gráfico 3D gerado pelo <i>Mayavi</i> com <i>grid</i> igualmente espaçado nas matrizes de endereço.	69
Figura 6.9	Gráfico 3D gerado pelo <i>Plotly</i> com <i>grid</i> igualmente espaçado nas matrizes de endereço	70
Figura 6.10	Vista em perspectiva do gráfico da 3D-RSM gerado pelo <i>Plotly</i> , com <i>grid</i> igualmente espaçado nas matrizes de endereço, e com a matriz de intensidade obtida a partir do <i>Gridder3D</i> .	71
Figura 6.11	Gráfico da 3D-RSM gerado pelo <i>Mayavi</i> com <i>grid</i> igualmente espaçado nas matrizes de endereço, e com a matriz de intensidade obtida a partir do <i>Gridder3D</i> , usando filtro para suprimir intensidades baixas.	72
Figura 6.12	Gráfico da 3D-RSM gerado pelo <i>Plotly</i> com <i>grid</i> igualmente espaçado nas matrizes de endereço, e com a matriz de intensidade obtida a partir do <i>Gridder3D</i> , usando filtro para suprimir intensidades baixas.	72
Figura 6.13	Gráfico da 3D-RSM gerado em MATLAB com filtro para suprimir intensidades baixas.	73
Figura 6.14	Gráfico da 3D-RSM gerado pelo NVIDIA IndeX.	73
Figura 8.1	A interface do <i>daf.rmap</i> poderia ser utilizada para selecionar uma região do espaço recíproco que se queira sondar auxiliado por uma GUI	76
Figura 8.2	A esquerda: célula de pressão DAC, mostrando sua restrição angular. A direita: espaço recíproco disponível sob as restrições impostas pela DAC	76

Lista de Tabelas

1	Modos de operação de um difratômetro de 6 círculos.	47
---	---	----

1 Introdução

A maneira de como era feito o estudo da matéria sofreu uma grande revolução por volta de 100 anos atrás, após a divulgação dos primeiros resultados de difração de raios X (XRD)¹. Os experimentos de Max von Laue, William Henry Bragg, e William Lawrence Bragg deram as primeiras contribuições para a sólida base da cristalografia, tida hoje como uma área de conhecimento abrangente que reúne especialidades como física, química, matemática, biologia, medicina, geologia (AZAROFF, 1968); (GIACOVAZZO et al., 1992). A razão para isso está intimamente relacionada a vasta ocorrência de materiais cristalinos e sua definição descrita pela União Internacional de Cristalografia (IUCr): “por “cristal” definimos qualquer sólido que tem um diagrama de difração essencialmente discreto” (IUCR, 1992).

Novas abordagens e técnicas de caracterização que utilizam raios X são constantemente desenvolvidas, o que faz com que atualmente já seja possível determinar de forma relativamente rápida o arranjo estrutural de, por exemplo, proteínas formadas por milhares de átomos. Uma caracterização eficiente dá sólido suporte tanto para o avanço do conhecimento científico vigente quanto para a síntese de novos materiais, sendo estes de interesse biológico (WILKINS; STOKES; WILSON, 1953), químico (GATTI; MACCHI, 2012), e físico (ASHCROFT; MERMIN, 2011). Atualmente, técnicas de difração de raios X de alta resolução (HRXRD)² estão bem estabelecidas e se mostram como ferramenta avançada para estudos de pequenas modificações em redes cristalinas, sendo então essencial para o avanço de dispositivos baseados em filmes finos.

Nas últimas décadas, o desenvolvimento dos filmes finos tem se tornado um ramo muito relevante da ciência de materiais e tecnologia. No último século surgiram várias aplicações nas áreas da óptica, armazenamento de dados, sensores, microeletrônica, proteção, entre outros. Todas essas aplicações tiveram grande impacto no desenvolvimento de filmes finos e técnicas de deposição relacionadas. Cada filme fino pode ser feito de um determinado material, dependendo do tipo de aplicação que se pretenda, podendo serem feitos de metais, compostos inorgânicos, compostos orgânicos ou de moléculas biológicas (BIRKHOLZ, 2004).

Com o desenvolvimento da indústria de semicondutores e também o aumento do interesse em pesquisa de filmes finos de materiais magnéticos, orgânicos dentre outros, experimentos de difração de raios X de alta resolução se tornaram mais relevantes. A tarefa de desenvolver um filme fino se resume a estabelecer que o processo de deposição seja otimizado, de forma que o arranjo dos átomos possibilite que o filme satisfaça sua funcionalidade pretendida. Na optoeletrônica, por exemplo, é necessário uma epitaxia subsequente de filmes finos de diferentes materiais semicondutores. Dessa forma, cada camada deve ter uma espessura de apenas algumas camadas atômicas para poder explorar efeitos quânticos. As finas camadas são incorporadas em revestimentos muito mais espessos ou multicamadas que possuem composição química um pouco diferente umas das outras com a finalidade de confinamento eletrônico e óptico. A maneira como essas interfaces interagem é extremamente relevante para a função que os dispositivos terão, e a HRXRD tem muito a contribuir para esse tipo de problema (PIETSCH; HOLY; BAUMBACH, 2006); (BIRKHOLZ, 2004).

Pelo fato de a estrutura estar intimamente ligada as propriedades de qualquer material, fazer a caracterização estrutural das propriedades é extremamente relevante para o desenvolvimento de dispositivos. Diferentemente de algumas técnicas de caracterização que fornecem informação diretas de determinada área superficial, a XRD nos informa sobre o espaço recíproco da amostra que contém informações estruturais médias sobre um grande volume. Além disso, essa técnica dá acesso a interface interna do material de forma não destrutiva, podendo ser performada de forma bastante rápida quando feita em fontes de intenso brilho,

¹Do inglês X-ray Diffraction.

²Do inglês High Resolution X-Ray Diffraction.

como o caso do Sirius (PIETSCH; HOLY; BAUMBACH, 2006).

Atualmente, a utilização de raios X para o estudo a respeito da ciência de materiais são corriqueiras em laboratórios, e aplicações industriais para sondagem de processos crescem cada vez mais. O grande uso de técnicas de XRD se deve ao desenvolvimento de novos equipamentos para essa técnica. Difratométricos modernos são equipados para oferecer ao usuário a possibilidade de realizar o experimento em diversas condições experimentais. Portanto, essa instrumentação pode ser utilizada para experimentos de HRXRD, além de medidas de imperfeições nos materiais.

A linha EMA (Extreme condition x-ray Methods of Analysis) do Sirius é voltada para fazer análises sob condições extremas de pressão, temperatura, e campo magnético. Em uma das estações experimentais dessa linha existe um difratômetro de seis círculos. Com um difratômetro desse tipo, temos que o elemento de resolução é pequeno o suficiente para resolver artefatos próximos no espaço recíproco. Possibilitando a caracterização de heteroestruturas e sistemas de multicamadas através do mapeamento do espaço recíproco. Ao invés de gerar gráficos 1D de intensidade em função de 2θ , pode-se construir gráficos bidimensionais da intensidade em função das componentes do vetor espalhamento \mathbf{Q} (Q_x, Q_z), permitindo a obtenção do desalinhamento de rede entre substrato e filme além do grau de relaxação. Além disso, o mapeamento do espaço recíproco permite sondar a distribuição do espalhamento difuso nas proximidades de um pico de Bragg. Todas essas possibilidades citadas anteriormente podem ser potencializadas ao se fazer o mapeamento 3D, que leva em conta todas as componentes de \mathbf{Q} , i.e., Q_x , Q_y e Q_z já que mais uma dimensão de informação é adicionada (PIETSCH; HOLY; BAUMBACH, 2006).

1.1 Motivação

O presente trabalho é motivado em integrar o controle e tratamento de dados de um experimento de XRD da linha de luz EMA do Sirius. Para que um experimento tenha sucesso, um número grande de variáveis deve ser levado em consideração, e sem dúvida o controle e automação do experimento para a aquisição dos dados, bem como a análise desses dados coletados, que é de extrema importância. O processamento dos sinais detectados levando a interpretações com significado físico do objeto de estudo de forma rápida e precisa, pode dar um grande suporte para a tomada de decisão durante o experimento. Ademais, uma interface amigável e intuitiva para o controle do experimento, além da possibilidade de fazer grande parte do tratamento de dados, que no momento depende inteiramente da *expertise* do usuário, diretamente na linha usando a infraestrutura e conhecimento do Sirius, podem impactar positivamente no tempo de utilização da linha por futuros usuários.

1.2 Objetivos

O presente trabalho se propôs a desenvolver uma ferramenta em Python para o controle e automação do experimento de difração de raios X, além de uma rotina também em Python para o mapeamento tridimensional do espaço recíproco. Esses programas são voltados para experimentos de difração em filmes finos e monocristais. Ambos possuem a característica de poderem ser realizados “por de baixo dos panos”, melhorando a experiência e interação dos usuários com o experimento. Como Python tornou-se a nova linguagem padrão do LNLS, essa abordagem permitirá o contínuo desenvolvimento e integração de novas ferramentas pelos grupos de computação do LNLS.

Dessa forma, podemos listar os objetivos desse trabalho como sendo:

- 1) Desenvolver uma ferramenta de controle para o difratômetro de 6 círculos baseada em Python;
- 2) Aprimorar o tratamento de dados de experimentos que envolvam o mapeamento tridimensional do espaço recíproco (3D-RSM) também usando a linguagem de programação Python, visando uma melhor integração entre controle e tratamento de dados.

2 Teoria

2.1 Convenções iniciais

A luz é uma onda eletromagnética, que pode ser descrita em função do campo magnético \mathbf{B} , e do campo elétrico \mathbf{E} . Contudo, para os efeitos de interferência e difração em grande parte dos casos não é necessário considerar seu caráter vetorial. Assim, considerando uma onda escalar $E(\mathbf{x}, t)$, facilita bastante o seu tratamento (NUSSENZVEIG, 2014).

Para a descrição de ondas, será adotada a notação complexa, da forma (NUSSENZVEIG, 2014):

$$E(\mathbf{x}, t) = \text{Re}[v(\mathbf{x})e^{-i\omega t}]. \quad (2.1)$$

Para uma onda plana $v(\mathbf{x}) = A_0 e^{-i\delta} \cdot e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$, a equação (2.1) se torna:

$$E(\mathbf{x}, t) = A_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t + \delta) \quad (2.2)$$

tal que A_0 é a amplitude da onda, $\psi(\mathbf{x}, t) \equiv \mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t + \delta$ é a fase da onda, $\mathbf{k} \equiv k\hat{\mathbf{u}}$ é o vetor de onda, $\hat{\mathbf{u}}$ é o versor da direção da propagação, ω é a frequência angular, e δ é a constante de fase.

Para uma frente de onda esférica, proveniente de uma fonte puntiforme, descrita por:

$$v(\mathbf{x}) = A_0 e^{-i\delta} \cdot \frac{e^{-ikr}}{r}, \quad (2.3)$$

a equação (2.1) fica:

$$E(\mathbf{x}, t) = \frac{A_0}{r} \cos(kr - \omega t + \delta), \quad (2.4)$$

no qual $r = |\mathbf{x}|$.

As frentes de onda, i.e., superfícies na qual a fase é contante, para ondas planas, são planos perpendiculares a direção do vetor de onda \mathbf{k} . Para ondas esféricas, as frentes de ondas são esferas, e a amplitude decresce com o inverso de r (NUSSENZVEIG, 2014).

2.2 Intensidade

A intensidade corresponde a energia média por unidade de tempo e de área que atravessa um elemento de área perpendicular a direção de propagação (NUSSENZVEIG, 2014). Considerando uma onda monocromática, o valor da intensidade varia com o tempo para uma certa posição \mathbf{x} , de acordo com $\cos^2(\omega t + \alpha)$, tal que α é uma constante. Para a luz visível, ω é muito grande, de forma que a oscilação é tão veloz que um detector só irá captar o valor médio (NUSSENZVEIG, 2014)

$$\langle \cos^2(\omega t + \alpha) \rangle = \langle \sin^2(\omega t + \alpha) \rangle = \frac{1}{2}. \quad (2.5)$$

Portanto o valor médio da intensidade é proporcional a:

$$I(\mathbf{x}) = |v(x)|^2, \quad (2.6)$$

sendo constante para ondas planas, enquanto para ondas esféricas cai com o inverso do quadrado da distância.

2.2.1 Intensidade para interferência de duas ondas

Para sabermos a intensidade em um ponto P devido a soma da contribuição de duas ondas monocromáticas P_1 e P_2 , podemos escrever a equação (2.1) como (NUSSENZVEIG, 2014):

$$E(\mathbf{x}, t) = \text{Re}[v_1(\mathbf{x})e^{-i\omega t} + v_2(\mathbf{x})e^{-i\omega t}]. \quad (2.7)$$

Dessa forma, a intensidade no ponto P é dada por:

$$I(\mathbf{x}) = |v_1(\mathbf{x}) + v_2(\mathbf{x})|^2. \quad (2.8)$$

Devemos notar que o termo $|e^{-i\omega t}|$ tem valor unitário, assim, o fator temporal não afetará o resultado final. Por isso, no tratamento de ondas monocromáticas o fator temporal $|e^{-i\omega t}|$ será omitido. Iremos trabalhar de forma direta com a função de onda resultante $v(\mathbf{x})$, e o resultado completo ficará implícito, sendo dado pela equação (2.1).

Podemos indicar o módulo e a fase de um número complexo separadamente, reescrevendo a equação (2.8) dessa forma, temos:

$$I(\mathbf{x}) = ||v_1|e^{i\phi_1} + |v_2|e^{i\phi_2}|^2, \quad (2.9)$$

resultando em:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{x}) &= (|v_1|e^{-i\phi_1} + |v_2|e^{-i\phi_2})(|v_1|e^{i\phi_1} + |v_2|e^{i\phi_2}) \\ I(\mathbf{x}) &= |v_1|^2 + |v_2|^2 + |v_1||v_2|[e^{i(\phi_2-\phi_1)} + e^{-i(\phi_2-\phi_1)}] \end{aligned}$$

$$I(\mathbf{x}) = |v|^2 = |v_1|^2 + |v_2|^2 + 2|v_1v_2|\cos(\phi_2 - \phi_1). \quad (2.10)$$

Visto que $|v_1|^2$ corresponde a intensidade I_1 , relativa a onda v_1 , de forma análoga, $|v_2|^2$ é a intensidade relativa a onda v_2 , podemos reescrever o resultado da equação (2.10) como (NUSSENZVEIG, 2014):

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1I_2}\cos(\Delta), \quad (2.11)$$

tal que $\Delta \equiv \phi_2 - \phi_1$ é a diferença entre as fases das duas ondas. Chamamos o ultimo termo da equação (2.11) de termo de interferência e, dessa forma, a (2.11) consiste na lei básica para a interferência de duas ondas.

Analisando o termo $\cos(\Delta)$ da (2.11), teremos interferência construtiva quando $\cos(\Delta) = 1$, que ocorre para $\Delta = 2n\pi$ ($n \in \mathbb{Z}$), e a condição para interferência destrutiva é $\Delta = (2n + 1)\pi$, que resulta em $\cos(\Delta) = -1$. Para esse casos a (2.11) se torna:

$$\begin{aligned} \Delta = 2n\pi &\Rightarrow I = (\sqrt{I_1} + \sqrt{I_2})^2 \text{ (construtiva)} \\ \Delta = (2n + 1)\pi &\Rightarrow I = (\sqrt{I_1} - \sqrt{I_2})^2 \text{ (destrutiva)} \end{aligned} \quad (2.12)$$

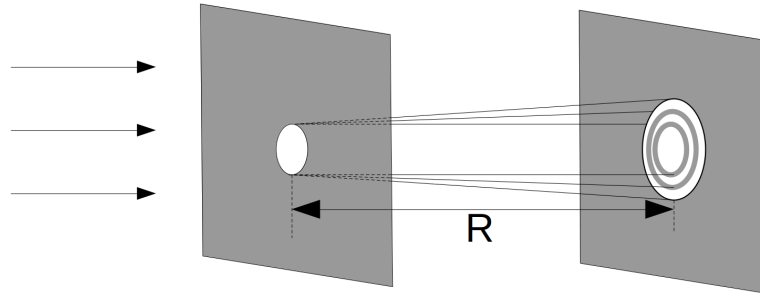
Para o caso particular em que as ondas incidentes no ponto P possuem a mesma intensidade, a equação (2.12) se torna:

$$I_1 = I_2 = \begin{cases} I = 4I_1 & (\text{construtiva}) \\ I = 0 & (\text{destrutiva}) \end{cases}. \quad (2.13)$$

2.3 Difração

A figura (2.1) mostra um anteparo opaco com um pequeno furo que é incidido perpendicularmente por um feixe luminoso paralelo e monocromático. A partir da lei da propagação retilínea da óptica geométrica, espera-se que uma imagem brilhante igual ao orifício se forme no segundo anteparo; enquanto o restante do anteparo seria tomado pela escuridão. Entretanto, não é o que se observa (NUSSENZVEIG, 2014).

Figura 2.1: Difração por um pequeno furo visto em um anteparo a uma distância R .



Fonte: Adaptado de (NUSSENZVEIG, 2014).

Se o orifício tem tamanho próximo ao comprimento de onda da onda incidente, e a distância R ao anteparo de observações é grande o suficiente, o feixe irá penetrar na região de sombra geométrica gerando franjas brilhantes e escuras próximas ao limite da sombra. Francesco Maria Grimaldi observou esse efeito em seu livro publicado em 1665, e o termo *difração* foi cunhado por ele para descrever esses desvios da propagação retilínea de luz (NUSSENZVEIG, 2014). Considerando distâncias não excessivamente grandes, observaremos no anteparo algo semelhante com o objeto que está espalhando, apesar de estar imerso entre franjas claras e escuras. Esse tipo de difração recebe o nome de *difração de Fresnel*.

O fenômeno de difração está intimamente relacionado ao de interferência, e ambos são característicos de uma teoria ondulatória da luz. É corriqueiro que os fenômenos de difração sejam categorizados com relação a distância entre o objeto espalhador (difratante) com relação ao anteparo de observação (NUSSENZVEIG, 2014).

Para o caso em que as distâncias são consideravelmente grandes, formalmente $R \rightarrow \infty$, o resultado irá depender apenas da direção de observação, e não se assemelhará com a forma do objeto difratante. Nesse trabalho estamos interessados nesse tipo de difração, que recebe o nome de *difração de Fraunhofer*.

2.3.1 Difração de Fraunhofer

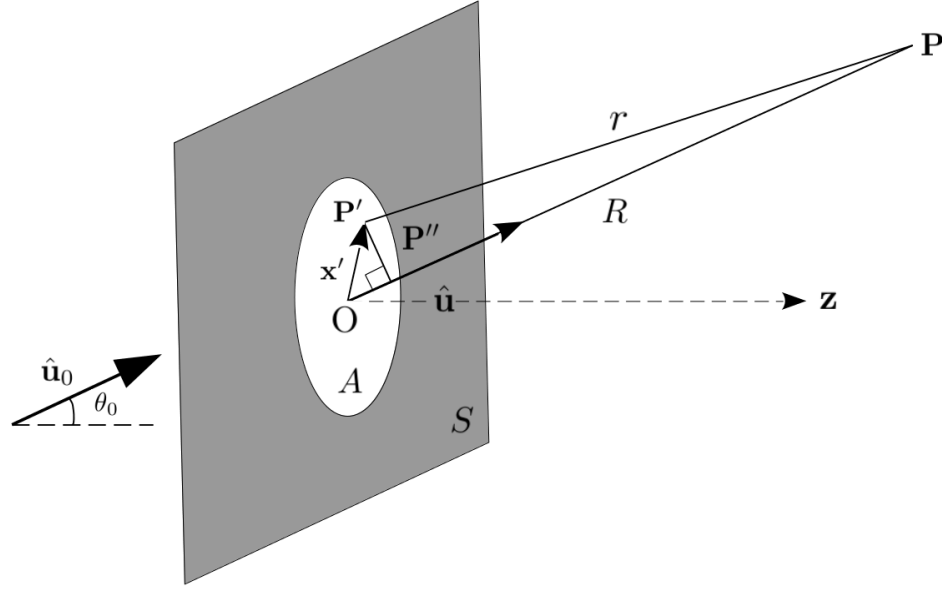
Para a descrição matemática do fenômeno de difração, será utilizado o Princípio de Huygens-Fresnel-Kirchhoff, mostrado na equação (2.14) (NUSSENZVEIG, 2014):

$$v(P) = \frac{1}{i\lambda} \int_A \cos \theta' v_0(P') \frac{e^{ikr}}{r} d\sigma. \quad (2.14)$$

O princípio de Huygens-Fresnel-Kirchhoff diz que a onda resultante em um ponto P , vide figura (2.2),

é igual a contribuição de todos os pontos P' sobre A , pelos quais ondas esféricas de amplitude $v_0(P')d\sigma$ são emanadas. Em que A é a abertura do anteparo S atingido pela onda incidente, $\cos\theta'$ é o fator de obliquidade proposto por Fresnel, de forma que θ' é o ângulo que vetor de onda em P' faz com o vetor \mathbf{PP}' , e λ é o comprimento de onda.

Figura 2.2: Difração pela abertura do anteparo S observada em um ponto distante P .



Fonte: Adaptado de (NUSSENZVEIG, 2014).

Uma distância suficientemente grande pode ser definida como a distância em que não se observa mais efeitos de *difração de Fresnel*. Para que isso ocorra, a seguinte condição deve ser satisfeita (NUSSENZVEIG, 2014):

$$\frac{D^2}{\lambda R} \ll 1; R \gg \frac{D^2}{\lambda}; R \gg D \implies \frac{R}{D} \gg \frac{D}{\lambda} \gg 1, \quad (2.15)$$

em que D representa o diâmetro da abertura A , e λ é o comprimento de onda.

Seja $\hat{\mathbf{u}}_0$ o versor que representa a direção da propagação de uma onda plana que incide no anteparo S , P' um ponto sobre a abertura A , e denotemos \mathbf{OP}' por \mathbf{x}' . Dessa forma, obtemos na (2.14):

$$v_0(P') = a_0 e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{x}'}, \quad (2.16)$$

tal que a_0 é a amplitude incidente, e $\mathbf{k}_0 \equiv k\hat{\mathbf{u}}_0$.

Assumindo que a condição para distância suficientemente grande seja satisfeita, podemos supor que as ondas que chegam ao ponto de observação P sejam paralelas. Além disso, pelo fato de que a parte majoritária da intensidade irá para direções próximas a $\hat{\mathbf{u}}_0$, a variação do fator de obliquidade pode ser desprezada sobre A , e assim, podemos substituir $\cos\theta'$ por $\cos\theta_0$. Em que θ_0 consiste no ângulo entre a direção da onda incidente ($\hat{\mathbf{u}}_0$) e a normal do plano A . Podemos reescrever a equação (2.14), da forma:

$$v(p) = a_0 f(k, \hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}_0) \frac{e^{ikR}}{R}, \quad (2.17)$$

no qual $f(k, \hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}_0)$, é:

$$f(k, \hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}_0) = \frac{\cos \theta_0}{i\lambda} \int_A e^{ik(\hat{\mathbf{u}}_0 - \hat{\mathbf{u}}) \cdot \mathbf{x}'} d^2 x'. \quad (2.18)$$

Pode-se concluir que a (2.17) representa uma onda esférica originada da abertura A , que tem como única dependência da distância o fator $\frac{e^{ikR}}{R}$ de propagação de onda esférica. Isso está de acordo com o esperado, pois visto de um ponto muito distante, a abertura deverá se assemelhar a uma fonte puntiforme.

Contudo, temos que a amplitude da onda esférica, que também é proporcional a amplitude a_0 da onda incidente, depende da direção com que a onda incide no anteparo ($\hat{\mathbf{u}}_0$) e também da direção de observação ($\hat{\mathbf{u}}$) através do fator $f(k, \hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}_0)$, que expressa a amplitude de difração na direção da observação. Temos também que a integral da equação (2.18) representa o fator de interferência, já que ela leva em consideração as diferenças de fase dos pontos P' sobre A .

A máxima intensidade é obtida quando as direções de $\hat{\mathbf{u}}_0$ está na direção de $\hat{\mathbf{u}}$, de forma que a interferência é construtiva, já que ela se dá na direção de propagação geométrica, dada por:

$$f(k, \hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}_0) = \frac{\cos \theta_0}{i\lambda} \int_A d^2 x' = \frac{\cos \theta_0}{i\lambda} \sigma_A, \quad (2.19)$$

em que σ_A corresponde a área da abertura A . Usualmente, convém expressar a amplitude de forma relativa à amplitude máxima, da seguinte forma (NUSSENZVEIG, 2014):

$$\frac{f(k, \hat{\mathbf{u}})}{f(k, \hat{\mathbf{u}}_0)} = \frac{1}{\sigma_A} \int_A e^{ik(\hat{\mathbf{u}}_0 - \hat{\mathbf{u}}) \cdot \mathbf{x}'} d^2 x', \quad (2.20)$$

no qual o a notação foi simplificada. A partir do módulo quadrado das amplitudes, podemos também escrever a razão entre as intensidades, que fica:

$$\frac{I(\hat{\mathbf{u}})}{I(\hat{\mathbf{u}}_0)} = \frac{1}{(\sigma_A)^2} \left| \int_A e^{ik(\hat{\mathbf{u}}_0 - \hat{\mathbf{u}}) \cdot \mathbf{x}'} d^2 x' \right|^2. \quad (2.21)$$

2.3.2 Rede de difração unidimensional

Uma rede de difração unidimensional consiste em um arranjo de elementos difratantes periódicos em uma direção, por exemplo, um anteparo com fendas de mesmo tamanho, dispostas em uma linha com espaçamentos equidistantes entre os centros de cada fenda da rede. Começemos por desenvolver uma expressão para um anteparo com duas fendas, como na figura (2.3), e em seguida estenderemos para uma rede com N fendas (NUSSENZVEIG, 2014).

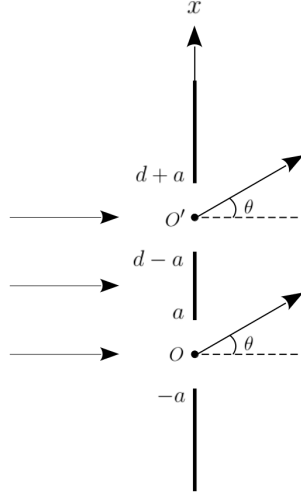
2.3.3 Par de fendas

A figura (2.3) possui um par de fendas de largura $2a$ dispostas ao longo do eixo x . O ponto O é a origem do sistema e está situada no centro de uma das fendas, O' está no centro da outra fenda, e a distância entre os centros das fendas O e O' é d . Consideremos que a iluminação devido a uma fonte linear incoerente atinja as fendas com a incidência normal, podemos reescrever a equação (2.20), como (NUSSENZVEIG, 2014):

$$f(k, \hat{\mathbf{u}}) = C \int_A e^{-ik\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{x}'} d^2 x', \quad (2.22)$$

tal que C é a constante de normalização.

Figura 2.3: Difração por duas fendas.



Fonte: Adaptado de (NUSSENZVEIG, 2014).

Denotando os cossenos diretores da direção de observação, $\hat{\mathbf{u}}$, por (α, β, γ) , e portanto, $\hat{\mathbf{u}} \equiv (\alpha, \beta, \gamma)$. Um ponto sobre a fenda, figura (2.3), é representado por $\mathbf{x}' = (x', 0, 0)$. Substituindo em (2.22), temos:

$$f(k, \alpha) = C \int_A e^{-ik\alpha x'} d^2x' = C \left[\int_{-a}^a e^{-ik\alpha x'} dx' + \int_{d-a}^{d+a} e^{-ik\alpha x'} dx' \right]. \quad (2.23)$$

Fazendo uma troca de variável $x' = d + x$ na segunda integral da (2.23), resulta em:

$$\int_{d-a}^{d+a} e^{-ik\alpha x'} dx' = e^{-ik\alpha d} \int_{-a}^a e^{-ik\alpha x} dx, \quad (2.24)$$

a equação (2.23) se torna (NUSSENZVEIG, 2014):

$$f(k, \alpha) = C \left[\int_{-a}^a e^{-ik\alpha x'} dx' + e^{-ik\alpha d} \int_{-a}^a e^{-ik\alpha x} dx \right]$$

$$f(k, \alpha) = f_1(k, \alpha) [1 + e^{-ik\alpha d}], \quad (2.25)$$

na qual $f_1(k, \alpha)$ representa a amplitude relativa a uma só fenda. O caso geral, em que a onda incidente sobre as fendas possui uma direção qualquer $\hat{\mathbf{u}}_0 \equiv (\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$, é obtido substituindo α por $\alpha - \alpha_0$.

Analisando a equação (2.25), vemos que a contribuição da segunda fenda é idêntica a primeira a não ser pelo fator de fase $e^{-ik\alpha d}$, que ocorre devido a diferença de caminho entre as ondas difratadas pela primeira e a segunda fenda.

Para avaliar a intensidade decorrente das ondas difratadas pelas duas fendas é utilizada a equação (2.11), que, pelo fato de a onda incidente em cada fenda ser a mesma, possuem a mesma intensidade. Notando que $\alpha \equiv \sin \theta$, no qual θ é o ângulo entre a normal do anteparo de observações e a direção de observação, podemos reescrever a eq. (2.11) como:

$$I(\alpha) = 2I_1(\alpha)(1 + \cos \Delta) = I_1(\alpha) \cdot 4 \cos^2 \left(\frac{\Delta}{2} \right), \quad (2.26)$$

em que

$$\Delta = kd\alpha = kd \sin \theta \quad (2.27)$$

representa a defasagem entre os pontos originados por cada fenda e $I_1(\alpha)$ é a intensidade relativa a apenas uma fenda.

A intensidade dada pela equação (2.26) é uma função periódica com o período de 2π , devido ao termo $\cos^2\left(\frac{\Delta}{2}\right)$, em que as interferências construtivas ocorrem quando:

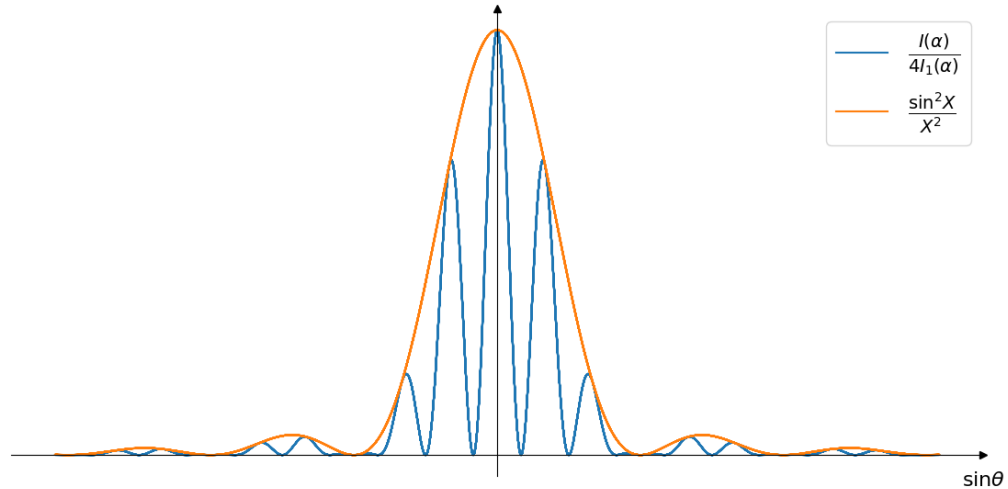
$$\Delta_m = 2m\pi \iff \alpha d = d \sin \theta = m\lambda \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots). \quad (2.28)$$

O termo $I_1(\alpha)$ é uma função proporcional a $\frac{\sin^2 X}{X^2}$, com o pico central delimitado pelos pontos:

$$X \equiv k\alpha a = \pm\pi \iff \alpha a = a \sin \theta = \pm \frac{\lambda}{2}. \quad (2.29)$$

Ao analisar a equação (2.26), vemos que $I_1(\alpha)$ corresponde ao fator relativo a difração, e o fator $4\cos^2\left(\frac{\Delta}{2}\right)$ descreve a interferência entre as ondas. Supondo d algumas vezes maior do que $2a$, temos que o fator de difração varia lentamente com $\sin \theta$, quando comparado ao fator de interferência, dessa forma ele irá modular o fator de interferência. O gráfico da figura (2.4) ilustra esse efeito, nela, vemos também os máximos principais de interferência, obtidos pela equação (2.28), que variam de forma lenta devido a multiplicação pelo fator de difração.

Figura 2.4: Gráfico mostrando a modulação no fator de interferência devido ao fator de difração para a difração por duas fendas.



Fonte: O autor.

2.3.4 Difração por N fendas

Podemos generalizar o resultado obtido previamente para duas fendas para N fendas. Começamos por considerar uma rede de difração com N fendas de mesma largura $2a$, dispostas de maneira regularmente espaçadas, com d sendo a distância entre seus centros. Extrapolando a equação (2.25) para N fendas, vemos

que a defasagem da fenda de ordem $p + 1$ com relação a primeira fenda é $e^{-ik\alpha(pd)}$, e obtemos a seguinte expressão (NUSSENZVEIG, 2014):

$$f(k, \alpha) = f_1(k, \alpha) \left[1 + e^{-ik\alpha d} + e^{-2ik\alpha d} + \dots + e^{-(N-1)ik\alpha d} \right]. \quad (2.30)$$

A soma da equação (2.30) pode ser escrita como:

$$\sum_{n=0}^{N-1} e^{-in\alpha d} = \sum_{n=0}^{N-1} e^{(-i\alpha d)^n} \quad (2.31)$$

Notemos que a soma da equação (2.31) representa a soma de uma progressão geométrica, que possui razão $e^{-i\alpha d}$ e N termos, podendo ser calculada pela soma de N termos de uma progressão geométrica:

$$\frac{1 - e^{-iN\alpha d}}{1 - e^{-i\alpha d}} = \frac{1 - e^{-iN\Delta}}{1 - e^{-i\Delta}}, \quad (2.32)$$

em que Δ é a diferença entre as fases de duas fendas consecutivas, dada pela equação (2.27). Podemos agora formular uma expressão para a intensidade gerada a partir da difração das N fendas, da forma:

$$I(\alpha) = I_1(\alpha) \cdot \left| \frac{1 - e^{-iN\Delta}}{1 - e^{-i\Delta}} \right| \quad (2.33)$$

desenvolvendo:

$$\begin{aligned} |1 - e^{-i\Delta}| &= (1 - e^{-i\Delta})(1 - e^{i\Delta}) = 1 - (e^{-i\Delta} + e^{i\Delta}) + 1 \\ &= 2 - 2\cos(\Delta) = 2(1 - \cos(\Delta)) = \sin^2\left(\frac{\Delta}{2}\right). \end{aligned} \quad (2.34)$$

Por fim, a equação (2.33), se torna (NUSSENZVEIG, 2014):

$$I(\alpha) = I_1(\alpha) \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{N\Delta}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\Delta}{2}\right)}. \quad (2.35)$$

Comparando com a equação (2.26), que descreve a intensidade para a difração de duas fendas, notamos que ela se mantém como uma função periódica de Δ com período de 2π . Portanto, podemos estudar a função apenas dentro de um período, e tomando um intervalo simétrico a origem como $-\pi \leq \Delta \leq \pi$, podemos levar em consideração apenas $\Delta > 0$, já que se trata de uma função par.

Quando $\Delta = 0$ a equação (2.30) assume o valor de $f_1(k, \alpha) \cdot N$, ou seja, a amplitude resultante é igual a N vezes a de uma única fenda, que ocorre devido a interferência construtiva das N fendas. Nesse mesmo caso, a intensidade resultante é amplificada pela fator N^2 . Porém, quando $\Delta = \frac{\pi}{2}$ o numerador e denominador da equação (2.35) tem seus valores próximos a 1, assim, o valor da função é aproximadamente N^2 vezes menor do que no caso anterior (NUSSENZVEIG, 2014).

Quando N é grande, que é nosso caso de interesse, podemos considerar apenas o intervalo em que $|\Delta| \ll 1$, que nos permite fazer a seguinte aproximação:

$$\frac{\sin^2\left(\frac{N\Delta}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\Delta}{2}\right)} \approx N^2 \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{N\Delta}{2}\right)}{\left(\frac{N\Delta}{2}\right)^2}. \quad (2.36)$$

Portanto, nesse intervalo, voltamos a função $\frac{\sin^2 x}{x^2}$, multiplicada pelo fator N^2 . Os máximos principais se dão, quando:

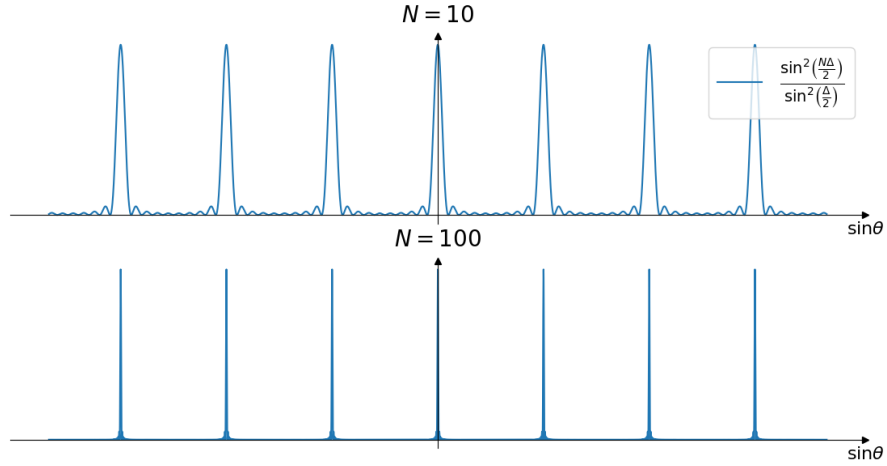
$$\Delta_m = m\pi \iff \alpha = \frac{m\pi}{d} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots), \quad (2.37)$$

e a largura máxima dos picos principais são dadas por:

$$\frac{N\Delta}{2} = \pm\pi \Rightarrow \frac{\Delta}{2} = \pm\frac{\pi}{N}, \quad (2.38)$$

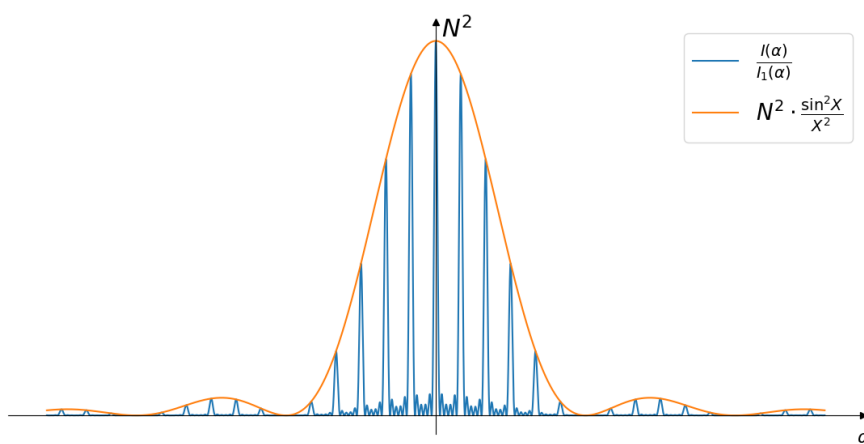
sendo da ordem de $\frac{\lambda}{Nd}$, portanto N vezes menor que a espaçamento dos máximos principais. Decorrendo que quanto maior N , mais estreitos e definidos os picos se tornam. Isso pode ser visto no gráfico da figura (2.5), no qual é feita a comparação entre um gráfico gerado com 10 fendas difratantes e com 100 fendas. A intensidade $\frac{I(\alpha)}{I_1(\alpha)}$ referente a equação (2.35), analogamente como na intensidade da equação (2.32), é modulado por $N^2 \cdot \frac{\sin^2 X}{X^2}$. O gráfico da figura (2.6) ilustra essa modulação.

Figura 2.5: Gráfico mostrando a relação entre o número de fendas e os picos obtidos.



Fonte: O autor.

Figura 2.6: Gráfico evidenciando a modulação causada no fator de interferência para N fendas.



Fonte: O autor.

2.4 Difração de raios X

A rede de difração descrita na seção (2.3.4) é unidimensional, isto é, a periodicidade dos elementos da rede se repete ao longo de uma única direção. No caso de uma rede bidimensional, ela é definida como uma estrutura periódica em duas direções diferentes, sendo duas redes unidimensionais cruzadas como uma cortina de gaze um exemplo típico. A natureza nos fornece estruturas com periodicidade tridimensional: os cristais. Entretanto, como o espaçamento dos elementos da rede de um cristal são da ordem de Angstroms (10^{-10}m), torna-se necessário utilizar radiação eletromagnética com comprimento de onda dessa magnitude para observar o fenômeno de difração. A radiação com comprimento de onda dessa ordem é conhecida como sendo os raios X (NUSSENZVEIG, 2014).

2.4.1 Cristalografia

Podemos encontrar cristais em qualquer lugar na natureza. Em formações rochosas eles são particularmente abundantes como minerais, porém, podem ser encontrados em flocos de neve. As faces planas dos minérios, além dos padrões hexagonais dos flocos de neve, foram evidências para acreditar que havia um ordenamento interno de padrões ou arranjos como os de “blocos de construção”. Contudo, a forma e escala desses blocos, bem como sua natureza eram desconhecidos (SCHNEEGANS, 2014).

Johannes Kepler foi o primeiro a tentar relacionar o formato macroscópico de um cristal com sua estrutura interna. Em 1611 ele escreveu possivelmente o primeiro tratado em cristalografia geométrica com o título de “Um Presente de Ano Novo ou o Floco de Neve de Seis Lados³”. Nesse trabalho, ele especula o porque de os flocos de neve sempre possuírem seis lados, nunca mais ou menos. Kepler sugere que os flocos de neve são constituídos de pequenas esferas, mostrando em seguida como o empacotamento dessas esferas gerariam uma figura de seis lados. Entretanto ele não foi capaz de resolver o problema do porquê as seis pontas se ramificam gerando vários padrões, e também não estendeu suas ideias para outros materiais (HAMMOND, 2009).

Foram com os trabalhos independentes de Ludwig Seeber em 1824, e de Gabriel Delafosse em 1840, que surgiu o conceito de rede espacial, na qual um cristal é melhor representado por um arranjo de pontos discretos originados por operações translacionais. Em 1850 foi August Bravais que mostrou todas as possíveis 14 simetrias de rede, sendo conhecidas como as famosas redes de Bravais. Posteriormente, em 1891, com todas as operações de simetrias catalogadas por Arthur Schoenflies e Evgraf Fedorov, foi mostrado que com essas operações de simetria sobre as 14 possíveis redes de Bravais existiam 230 possíveis grupos espaciais (HAMMOND, 2009) (NATURE, 2014).

Por um bom tempo não houve maneiras para validar essas noções de grupos espaciais e redes espaciais. Foi somente com Max von Laue e os Braggs, através de experimentos de difração de raios X, que foi possível então verificá-los. A descoberta no começo do século 20 de que os raios X poderiam ser utilizados para “ver” a estrutura da matéria de forma não destrutiva marca o nascimento da cristalografia moderna (HAMMOND, 2009).

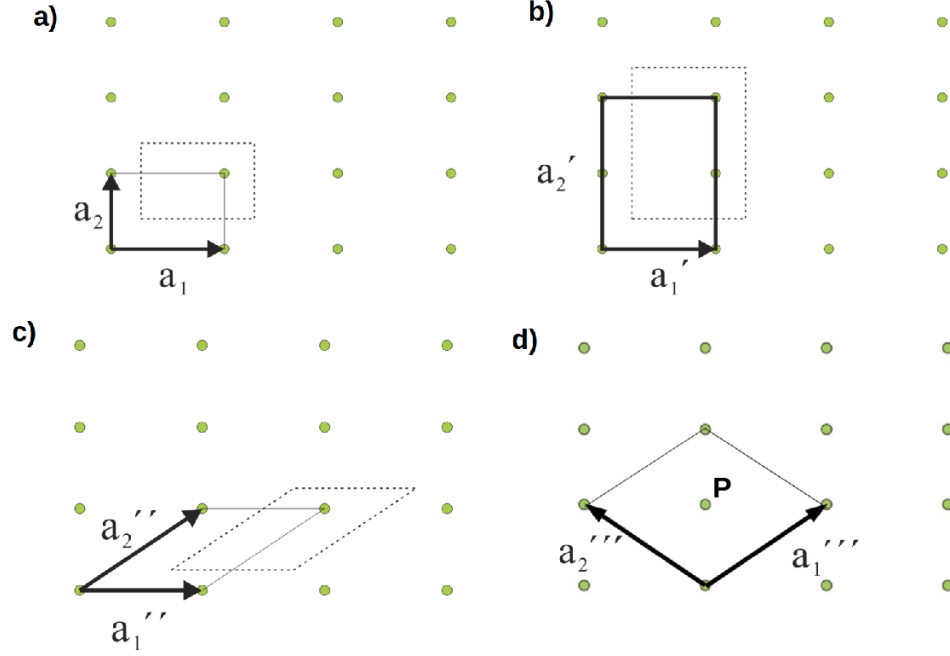
2.4.1.1 Rede

É conveniente descrever um cristal a partir de sua periodicidade translacional levando em consideração a geometria da repetição. Para o caso em que o padrão possui periodicidade a, b e c ao longo de três direções não coplanares, pode-se descrever totalmente a geometria da repetição por uma sequência periódica de pontos,

³Tradução livre de: A New Year's Gift or the Six-Cornered Snowflake.

separadas por intervalos a, b, c ao longo dessas três direções. A essa coleção de pontos se dá o nome de rede. Uma rede bidimensional pode ser vista na figura (2.7 a) (GIACOVAZZO et al., 1992).

Figura 2.7: Redes bidimensionais. (a) Rede bidimensional. (b) Rede bidimensional ilustrando o fato de que os vetores da base podem ser tomados arbitrariamente. (c) uma célula unitária primitiva que não reflete a simetria retangular da rede. (d) O ponto P é descrito por múltiplos não inteiros dos vetores da \mathbf{a}_1''' e \mathbf{a}_2''' .



Fonte: adaptado de (ALS-NIELSEN, 2011).

Tomando um ponto arbitrário da rede 2D como origem, pode-se descrever unicamente a posição de qualquer outro ponto da rede de forma:

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2, \quad (2.39)$$

em que n_1 e n_2 são inteiros. Os vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 definem um paralelogramo ao qual se dá o nome de célula unitária, sendo chamados de vetores de base da célula unitária. A escolha desses 2 vetores é arbitrária, como pode ser visto na figura (2.7 b), em que a área definida é o dobro de a). Para o caso da figura (2.7 d) apesar de os pontos da rede ainda satisfazerem a condição da equação (2.39), os valores de n_1 e n_2 não serão inteiros. Por exemplo, o ponto P é relacionado com os vetores de base e com a origem da seguinte forma $(n_1, n_2) = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (GIACOVAZZO et al., 1992).

Pode-se caracterizar a célula unitária a partir do número de pontos da rede que pertencem a ela. Os pontos que estão nos lados e no vértice são partilhadas entre seus vizinhos, de forma que para uma rede 2D temos que um ponto do vértice é partilhado por 4 células, e um ponto em um dos lados por 2. Células unitárias que contenham apenas um ponto da rede em seu interior recebem o nome de primitivas. Quando uma célula não é primitiva temos que os números escalares que multiplicam os vetores da base serão racionais. Uma maneira fácil de ver quantos pontos da rede são contidos por uma célula unitária é transladar um pouco a rede, como mostrado pelas linhas pontilhadas na figura (2.7) (GIACOVAZZO et al., 1992).

Trabalhar com células primitivas pode parecer desejável, já que ela parece oferecer a melhor possibilidade para minimizar possíveis ambiguidades. Mas o que ocorre na prática é que em varias situações trabalhar

com célula não primitivas é mais conveniente, pois em geral a visualização da estrutura se torna mais fácil. A célula unitária mais comum para uma determinada estrutura é chamada de célula unitária convencional. Por exemplo, na figura (2.7 c) vemos que de fato se trata de uma célula unitária primitiva, porém ela não reflete a simetria retangular apresentada pela rede (ALS-NIELSEN, 2011).

As considerações feitas anteriormente podem ser estendidas para uma rede tridimensional, em que a rede é definida por um conjunto de vetores da seguinte maneira (ALS-NIELSEN, 2011):

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3. \quad (2.40)$$

Além da simetria de translação, uma rede possui simetria de rotação e reflexão, ou ainda simetrias compostas de translação com rotação/reflexão. Redes que tem a propriedade de que cada um de seus pontos são idênticos, são associadas a Auguste Bravais. Bravais mostrou que existem 5 tipos de redes bidimensionais consistentes com a equação (2.39), e que para redes tridimensionais existem 14, analogamente consistentes com a equação (2.40) (ALS-NIELSEN, 2011).

Podemos definir a rede matematicamente a partir de funções delta. Por exemplo, uma rede unidimensional com período a pode ser representada por (GIACOVAZZO et al., 1992):

$$L(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_n), \quad (2.41)$$

em que $\delta(x - x_n)$ é a função delta de Dirac, no qual $x_n = na$ com n um inteiro. Dessa forma $L(x)$ é 0 exceto em $x = na$. De forma análoga, uma rede tridimensional definida pelos vetores unitários $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ pode ser descrita por:

$$L(\mathbf{r}) = \sum_{n_1, n_2, n_3=-\infty}^{+\infty} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{n_1, n_2, n_3}), \quad (2.42)$$

tal que $\mathbf{r}_{n_1, n_2, n_3} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$, e n_1, n_2, n_3 são valores inteiros. A partir dos três vetores de base define-se um paralelepípedo também nomeado de célula unitária, mostrado na figura (2.8). As direções definidas por $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$, e \mathbf{a}_3 são os eixos cristalográficos $\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}$, respectivamente. Os ângulos entre os vetores são α, β , e γ , em que α é oposto a \mathbf{a}_1 , β é oposto a \mathbf{a}_2 , e γ é oposto a \mathbf{a}_3 , como visto na figura (2.8). Pode-se calcular o volume da célula unitária a partir do produto misto entre os vetores da base, da forma:

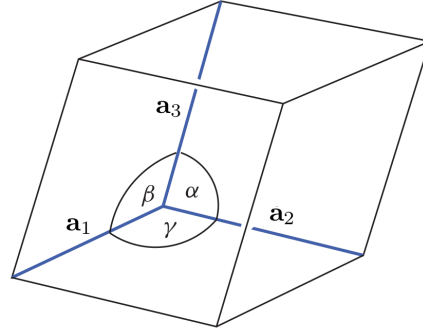
$$V = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 \quad (2.43)$$

De foma análoga ao caso 2D, se a célula escolhida também for primitiva tem-se que os escalares n_1, n_2 , e n_3 são restringidos a serem inteiros para todos os pontos da rede. Para caracterizar a rede deve-se tomar os pontos do vértice com apenas $\frac{1}{8}$ pertencendo a célula, na borda correspondendo a $\frac{1}{4}$ e em uma face a $\frac{1}{2}$. As redes que existem no espaço real ocupados pelo cristal são chamadas de rede direta para diferenciar de redes definidas em outros espaços.

2.4.1.2 Base

Para descrever completamente a estrutura de um cristal é necessário associar uma “base”, i.e., um conjunto de átomos ou moléculas com cada ponto da rede. A construção matemática de um cristal é feita a partir da convolução entre a base de átomos e a rede. Representando o cristal pela função $C(\mathbf{r})$, $L(\mathbf{r})$ definida na equação (2.42) descreve a rede, e $B(\mathbf{r})$ descreve a base. Pelo teorema da convolução temos que

Figura 2.8: Célula unitária tridimensional mostrando os vetores da base juntamente com os ângulos entre eles.



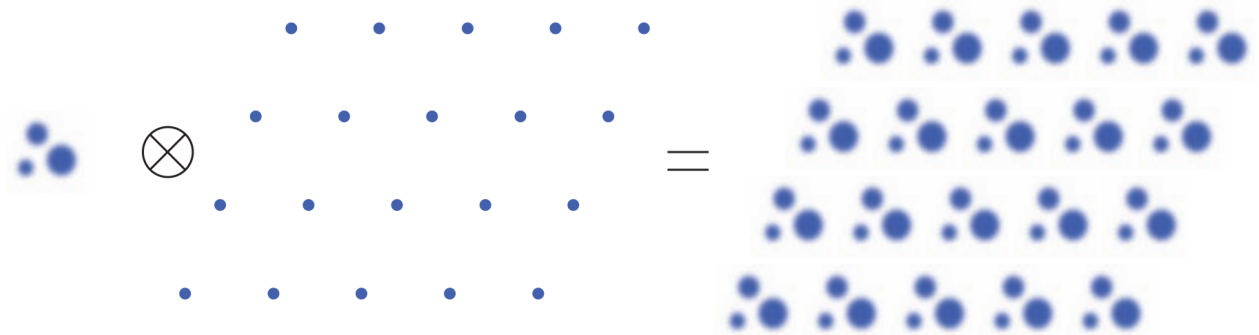
Fonte: (WILLMOT, 2011).

(ALS-NIELSEN, 2011):

$$\begin{aligned}
 L(\mathbf{r}) \otimes B(\mathbf{r}) &= \int_{-\infty}^{\infty} L(\mathbf{r}_1) B(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n_1, n_2, n_3 = -\infty}^{+\infty} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{n_1, n_2, n_3}) B(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\
 L(\mathbf{r}) \otimes B(\mathbf{r}) &= \sum_{n_1, n_2, n_3 = -\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{n_1, n_2, n_3}) B(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \sum_{n_1, n_2, n_3 = -\infty}^{+\infty} B(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{n_1, n_2, n_3}). \\
 C(\mathbf{r}) = L(\mathbf{r}) \otimes B(\mathbf{r}) &= \sum_{n_1, n_2, n_3 = -\infty}^{+\infty} B(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{n_1, n_2, n_3}) \tag{2.44}
 \end{aligned}$$

Uma imagem que ilustra o processo de convolução entre a base e a rede para descrever um cristal é mostrado na figura (2.9). Ao combinar as possíveis simetrias da base com as da rede obtém-se um total de 230 possibilidades para a estrutura do cristal, que recebem o nome de grupos espaciais.

Figura 2.9: Convolução entre a base de átomos e a rede formando um cristal.



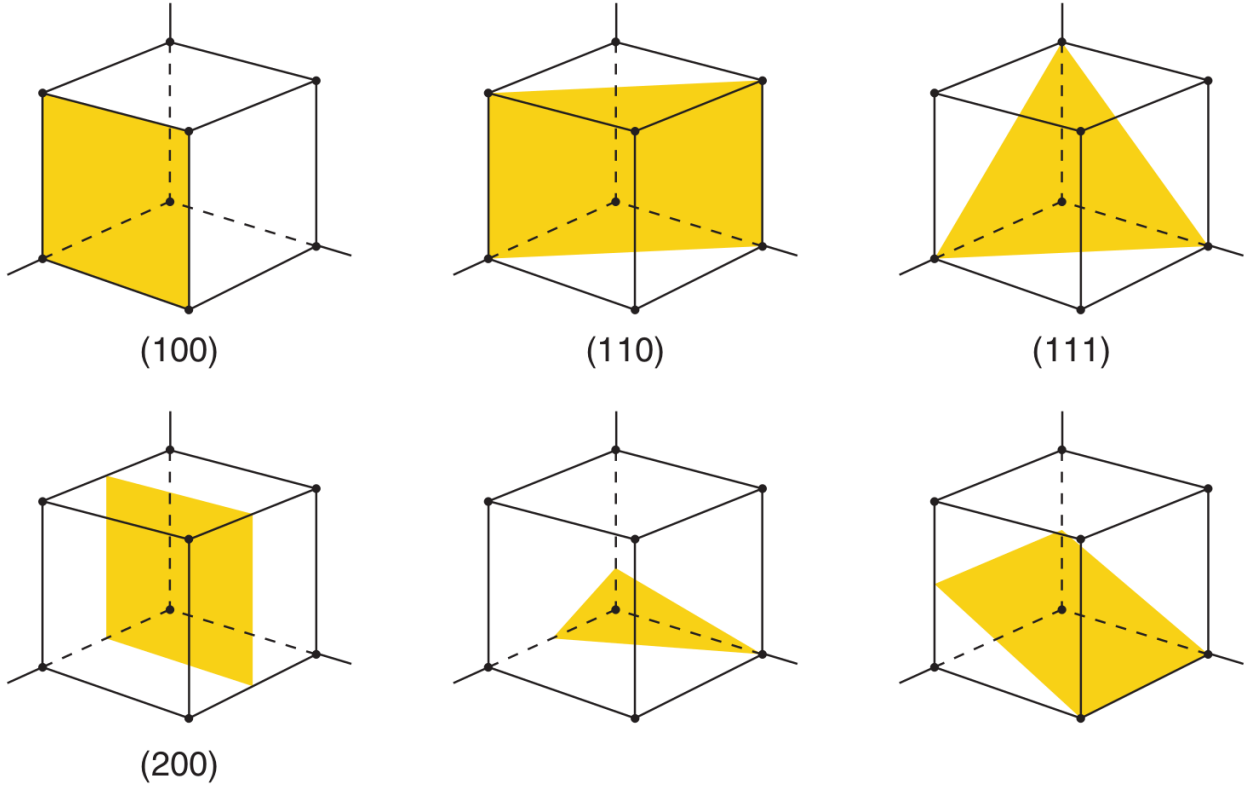
Fonte: (WILLMOT, 2011).

2.4.1.3 Planos cristalográficos

Quando um experimento de difração de raios X é realizado para uma amostra cristalina, estamos interessados no espalhamento dos átomos que podem ser entendidos como famílias de planos. Portanto ter

uma maneira para especificar as famílias de planos dentro de um cristal é de suma importância. A maneira mais conveniente de realizar essa tarefa é através dos índices de Miller. Os índices de Miller para uma família de planos descrita por (h, k, l) são definidos de forma que o plano mais próximo a origem tem intersecções $(\frac{a_1}{h}, \frac{a_2}{k}, \frac{a_3}{l})$ com os eixos $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$. A figura (2.10) mostra a definição de alguns planos (ALS-NIELSEN, 2011).

Figura 2.10: Planos cristalográficos definidos através dos índices de Miller.



Fonte: (WILLMOT, 2011).

Para uma dada família de planos, os planos são igualmente espaçados, o que possibilita definir o espaçamento d_{hkl} para cada uma das famílias, que pode ser calculado da seguinte forma (WILLMOT, 2011):

$$d_{hkl} = \frac{\sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}}{\sqrt{\left(\frac{h}{a_1}\right)^2 \sin^2 \alpha + \left(\frac{k}{a_2}\right)^2 \sin^2 \beta + \left(\frac{l}{a_3}\right)^2 \sin^2 \gamma - c_1 - c_2 - c_3}}, \quad (2.45)$$

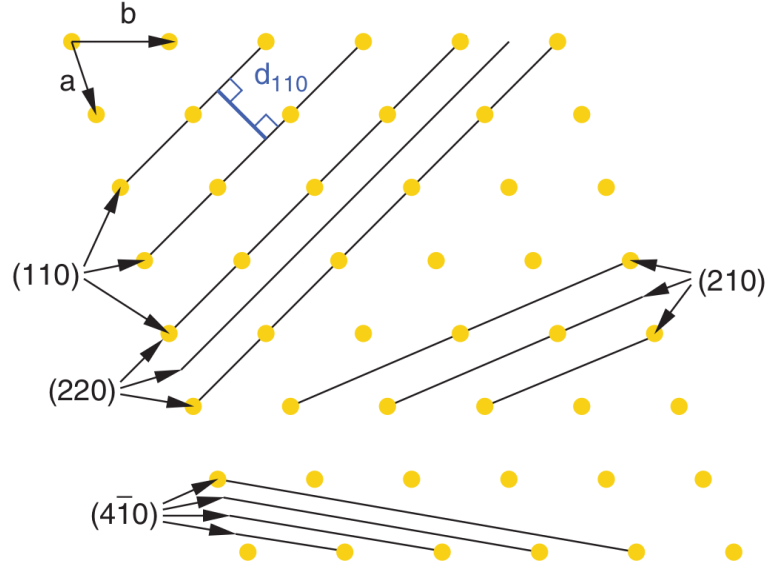
em que

$$c_1 = \frac{2kl}{a_2 a_3} (\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma); \quad c_2 = \frac{2lh}{a_1 a_3} (\cos \beta - \cos \gamma \cos \alpha); \quad c_3 = \frac{2hk}{a_1 a_2} (\cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta). \quad (2.46)$$

A equação (2.45) se torna bastante trivial para redes com alta simetria, como ortorrômicas, tetragonais, e cúbicas, nas quais $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Via de regra, as distâncias interplanares diminuem conforme o índice de Miller aumenta, o contrário ocorre com a densidade de pontos no plano que decresce, de forma que o número de pontos por unidade de área fica reduzido. A figura (2.11) mostra esquematicamente a distância

interplanar para um cristal bidimensional.

Figura 2.11: Famílias de planos em uma rede bidimensional evidenciando a distância d_{hkl} .



Fonte: (WILLMOT, 2011).

2.4.1.4 Rede recíproca

A rede recíproca introduzida por P. Ewald em 1921 é muito útil para descrever a geometria de difração. A partir dos vetores da base \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , e \mathbf{a}_3 referentes a rede direta, podemos definir uma segunda rede recíproca a essa. Os vetores da rede recíproca \mathbf{a}_1^* , \mathbf{a}_2^* , e \mathbf{a}_3^* são definidos de maneira a satisfazer a seguinte condição (GIACOVAZZO et al., 1992) (ALS-NIELSEN, 2011):

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij}, \quad (2.47)$$

em que δ_{ij} é o delta de Kronecker, definido de forma que $\delta_{ij} = 1$ caso $i = j$ e 0 se $i \neq j$. A equação (2.47) sugere que o vetor \mathbf{a}_1^* é normal ao plano definido por $(\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$, \mathbf{a}_2^* ao plano $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_3)$, e \mathbf{a}_3^* ao plano $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$. O módulo e direção de \mathbf{a}_1^* , \mathbf{a}_2^* , e \mathbf{a}_3^* são definidos pelo caso em que $i = j$ na equação (2.47). Podemos encontrar outra expressão para os vetores da seguinte forma (GIACOVAZZO et al., 1992):

$$\mathbf{a}_1^* = p(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3), \quad (2.48)$$

tal que p é uma constante, e seu valor pode ser obtido ao tomar o produto escalar por \mathbf{a}_1 nos dois lados da equação (2.48):

$$\mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi = p(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{a}_1) = pV \quad (2.49)$$

portanto:

$$p = \frac{2\pi}{V}. \quad (2.50)$$

De forma análoga a definição feita para \mathbf{a}_1^* podemos descrever os vetores da rede recíproca como:

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}{V}, \quad \mathbf{a}_2^* = \frac{2\pi(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_3)}{V}, \quad \mathbf{a}_3^* = \frac{2\pi(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}{V}, \quad (2.51)$$

com respeito ao módulo, temos:

$$a_1^* = \frac{bc \sin \alpha}{V}, \quad a_2^* = \frac{ac \sin \beta}{V}, \quad a_3^* = \frac{ab \sin \gamma}{V}. \quad (2.52)$$

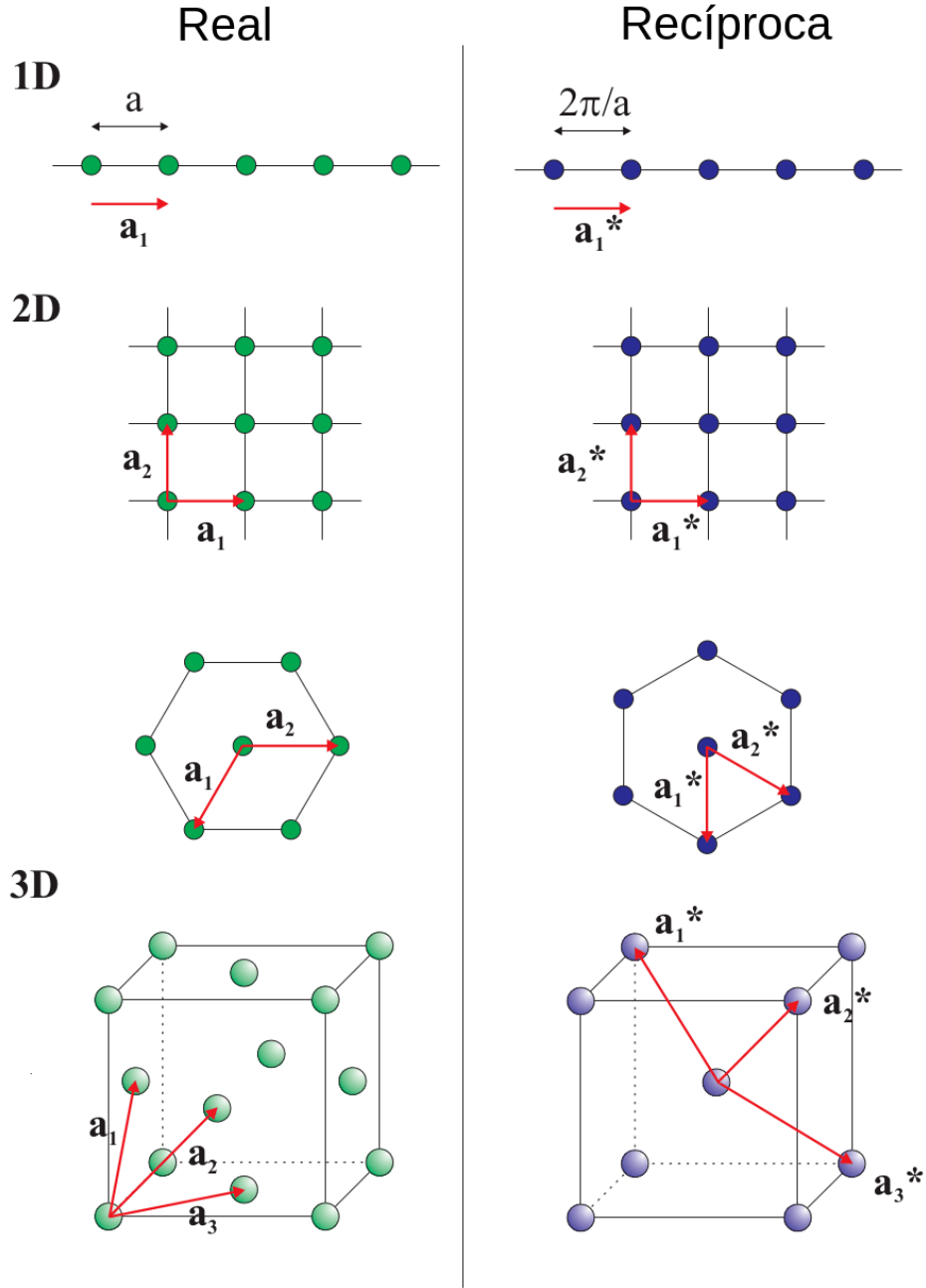
Para o caso unidimensional, a construção da rede recíproca é bastante simples, como $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_1^* = a_1 a_1^* = 2\pi$, e portanto $a_1^* = \frac{2\pi}{a_1}$. Para o caso bidimensional, o cálculo de \mathbf{a}_1^* e \mathbf{a}_2^* pode ser feito definindo quatro parâmetros $\alpha, \beta, \delta, \gamma$ em um sistema de coordenadas apropriado, de forma que $\mathbf{a}_1^* = (\alpha, \beta)$ e $\mathbf{a}_2^* = (\delta, \gamma)$, e a substituição na equação (2.47) gera 4 equações. Para o caso tridimensional se torna mais conveniente usar a definição dada pela equação (2.51). Na figura (2.12) é possível ver a comparação entre a rede direta e sua recíproca para o caso de 1, 2 e 3 dimensões. Caso a rede direta não seja ortogonal, os vetores da rede recíproca e da rede direta não são necessariamente paralelos, esse caso pode ser visto para rede hexagonal 2D.

A equação (2.47) insinua que as funções da rede recíproca e da rede direta podem ser trocadas, isto é, o recíproco da rede recíproca é a rede direta. Assim, temos que (GIACOVAZZO et al., 1992):

$$\mathbf{a}_1 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_2^* \times \mathbf{a}_3^*)}{V^*}, \quad \mathbf{a}_2 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_1^* \times \mathbf{a}_3^*)}{V^*}, \quad \mathbf{a}_3 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_1^* \times \mathbf{a}_2^*)}{V^*}, \quad (2.53)$$

em que V^* é o volume da célula da rede recíproca calculado por $V^* = \mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{a}_2^* \times \mathbf{a}_3^*$.

Figura 2.12: Comparação entre rede real e rede recíproca para uma, duas, e três dimensões.



Fonte: Adaptado de (ALS-NIELSEN, 2011).

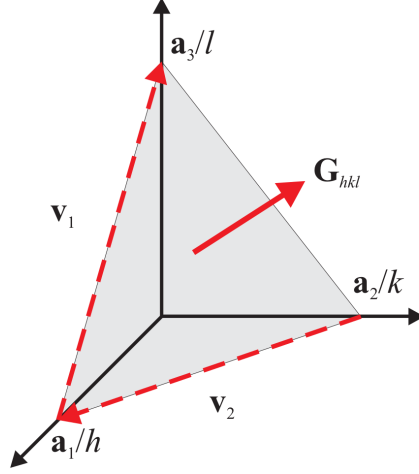
Os pontos da rede recíproca são definidos por um vetor do tipo:

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*, \quad (2.54)$$

no qual hkl são os índices de Miller referente a uma família de planos, portanto todos inteiros. O vetor \mathbf{G}_{hkl} possui a propriedade de ser normal a família de planos (hkl) . Na figura (2.13) está representado um plano (hkl) com os vetores \mathbf{v}_1 e \mathbf{v}_2 dados por (ALS-NIELSEN, 2011):

$$\mathbf{V}_1 = \frac{\mathbf{a}_3}{l} - \frac{\mathbf{a}_1}{h} ; \quad \mathbf{V}_2 = \frac{\mathbf{a}_1}{h} - \frac{\mathbf{a}_2}{k}. \quad (2.55)$$

Figura 2.13: Plano cristalográfico evidenciando que o vetor \mathbf{G} é perpendicular a essa família.



Fonte: (ALS-NIELSEN, 2011).

Um ponto no plano pode ser descrito pela combinação linear dos vetores \mathbf{v}_1 e \mathbf{v}_2 , de forma que $\mathbf{v} = \lambda_1 \mathbf{v}_1 + \lambda_2 \mathbf{v}_2$. De acordo com a equação (2.54) temos que o produto escalar entre \mathbf{G} e \mathbf{v} é dado por:

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{v} = (h\mathbf{a}_1^*, k\mathbf{a}_2^*, l\mathbf{a}_3^*) \cdot \left((\lambda_2 - \lambda_1) \frac{\mathbf{a}_1}{h} - \lambda_2 \frac{\mathbf{a}_2}{k} + \lambda_1 \frac{\mathbf{a}_3}{l} \right) = 2\pi(\lambda_2 - \lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_1) = 0. \quad (2.56)$$

Portanto, como $\mathbf{G} \cdot \mathbf{v} = 0$ temos que \mathbf{G}_{hkl} é normal ao plano (hkl) . Podemos também obter uma relação entre o espaçamento d_{hkl} e o vetor \mathbf{G}_{hkl} . Como o espaçamento do plano d_{hkl} representa a distância da origem até o plano, que está na direção de $\hat{\mathbf{G}}_{hkl}$, temos que a projeção de qualquer vetor que conecte a origem ao plano com $\hat{\mathbf{G}}_{hkl}$ irá descrever d_{hkl} . Usando essas considerações temos:

$$d_{hkl} = \frac{\mathbf{a}_1}{h} \cdot \frac{\mathbf{G}_{hkl}}{|\mathbf{G}_{hkl}|} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{hkl}|} \quad (2.57)$$

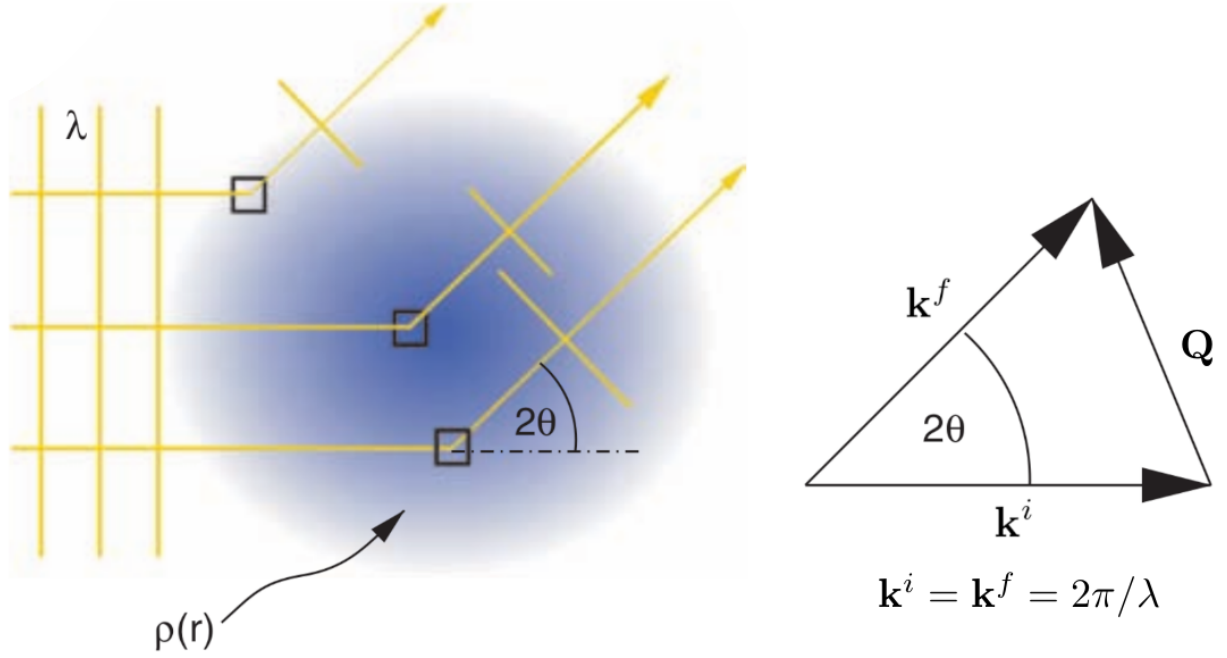
e assim:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{hkl}|}. \quad (2.58)$$

2.4.2 Espalhamento por uma nuvem de elétrons livres

Pode-se descrever as propriedades ópticas dos materiais para fótons com energia acima de 30 eV através do fator de espalhamento atômico, também chamado de fator de forma atômica. Para as energias de fótons de interesse, os elétrons são os principais elementos espalhadores, e um átomo não irá agir como um espalhador pontual, mas sim espalhar por um volume ocupado pela nuvem eletrônica que envolve o núcleo. A amplitude observada em uma direção qualquer, a um ângulo 2θ com relação ao feixe incidente, será o vetor soma das amplitudes referente a cada elemento espalhador na nuvem eletrônica, como é mostrado na figura (2.14) (WILLMOT, 2011).

Figura 2.14: Espalhamento elástico por uma nuvem de elétrons em volta de um átomo. (a) ondas espalhadas com diferentes amplitudes e fase. (b) vetor espalhamento \mathbf{Q} descrito como a diferença vetorial de \mathbf{k}^i e \mathbf{k}^f .



Fonte: Adaptado de (ALS-NIELSEN, 2011).

O vetor \mathbf{Q} é conhecido como vetor de espalhamento, visto na figura (2.14 b), sendo que $\hbar\mathbf{Q}$ corresponde a transferência de momento transferida ao fóton espalhado. \mathbf{Q} é calculado pela diferença entre vetor de onda incidente \mathbf{k}^i e o vetor de onda difratado \mathbf{k}^f , de forma que (WILLMOT, 2011):

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}^i - \mathbf{k}^f, \quad (2.59)$$

e sua norma dada por:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta. \quad (2.60)$$

Pela abordagem clássica, os elétrons atômicos são vistos como uma nuvem carregada envolvendo o núcleo, com densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Assim, a carga em um elemento de volume $d\mathbf{r}$ na posição \mathbf{r} é $-e\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, e a integral $\rho(\mathbf{r})$ é igual ao número total de elétrons no átomo. Portanto para encontrar uma expressão para a amplitude do espalhamento, devemos ponderar a contribuição em $d\mathbf{r}$ pelo fator $e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}$, e depois integrar em $d\mathbf{r}$, da seguinte maneira (ALS-NIELSEN, 2011):

$$f^0(\mathbf{Q}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \begin{cases} Z & \text{para } \mathbf{Q} \rightarrow 0 \\ 0 & \text{para } \mathbf{Q} \rightarrow \infty \end{cases}. \quad (2.61)$$

O fator de espalhamento atômico f descreve a amplitude de espalhamento de um átomo, sendo expressa por unidades de amplitudes de espalhamento de um único elétron. Além disso decai monotonicamente com o aumento de \mathbf{Q} . Para o caso em que a direção de incidência coincide com a de observação, temos que a amplitude de espalhamento será simplesmente o número atômico Z , já que todos os objetos difratantes espalham em fase. Para o limite em que \mathbf{Q} é muito grande, o fator de fase entre os elementos de carga

($\rho(\mathbf{r})$) irá variar rapidamente, resultando em uma interferência destrutiva. Dessa forma a integral, mesmo ponderada pela variação lenta de $\rho(\mathbf{r})$, irá tender a 0. Vale ressaltar que a amplitude total de f para um átomo é a soma da parte dependente de \mathbf{Q} (f^0) com os fatores de correção de dispersão dependentes apenas da energia $f' + if''$, que se originam pelo fato de os elétrons estarem ligados a um átomo.

2.4.3 Espalhamento por um cristal

Para um material cristalino, composto por átomos, podemos escrever a amplitude de espalhamento da forma (ALS-NIELSEN, 2011):

$$\mathbf{F}^{cristal}(\mathbf{Q}) = \sum_l^{\text{N átomos}} f_l(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_l}, \quad (2.62)$$

em que $f_l(\mathbf{Q})$ é o fator de forma atômica definido na equação (2.61) do átomo que está na posição \mathbf{r}_l . Pela periodicidade do cristal temos que $\mathbf{r}_l = \mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j$, tal que \mathbf{R}_n é um vetor da rede e \mathbf{r}_j é a posição do j -ésimo átomo dentro da uma célula unitária. Assim, podemos decompor o somatório da equação (2.62) da seguinte forma:

$$\mathbf{F}^{cristal}(\mathbf{Q}) = \sum_l^{\text{N átomos}} f_l(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j)} = \overbrace{\sum_n e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n}}^{\text{Rede}} \overbrace{\sum_j f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j}}^{\text{Base}}. \quad (2.63)$$

Portanto, a partir dessa abordagem é possível separar a componente da somatória referente a rede, descrita pelo primeiro termo, e a segunda componente referente a base de átomos, chamado de fator de estrutura de célula unitária

$$\mathbf{F}^{cel.u.}(\mathbf{Q}) = \sum_j f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j}. \quad (2.64)$$

2.4.4 Condição de difração de Bragg

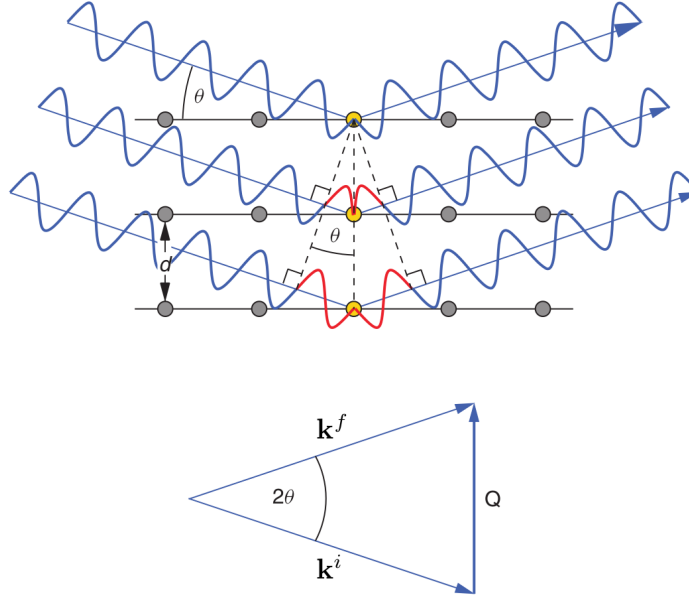
William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg explicaram o padrão dos picos de difração de raios X através de sua conhecida equação que leva seus nomes: a lei de Bragg. Para obter a lei de Bragg em geral se parte de um desenho esquemático como mostrado na figura (2.15). Consideramos um feixe de raios X incidindo com ângulo de θ sobre o plano da superfície da amostra com vetor de onda \mathbf{k}^i , gerando um feixe de onda espalhado com vetor de onda \mathbf{k}^f . Como o espalhamento é elástico temos que $|\mathbf{k}^i| = |\mathbf{k}^f| = \frac{2\pi}{\lambda}$. Seja d a distância interplanar entre a família de planos (hkl), temos que a diferença de caminho percorrida pelos feixes é de $2d \sin \theta$. Dessa forma para ocorrer interferência construtiva a diferença de caminho deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda, e temos que (WILLMOT, 2011):

$$m_b \lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.65)$$

que é a lei de Bragg, com m_b um inteiro.

A conclusão mais importante que decorre dessa lei é a de que quando a equação (2.65) é satisfeita, temos que o vetor espalhamento \mathbf{Q} , definido pela equação (2.59), é perpendicular aos planos que estão em condição de difração de Bragg. Esse fato é mostrado na figura (2.15). Além disso, sempre que a condição de difração é satisfeita, o vetor \mathbf{Q} tem sua base na origem do espaço recíproco (000), terminando em um ponto

Figura 2.15: A lei de Bragg descreve a difração da radiação elasticamente espalhada por uma família de planos atômicos, que possuem distância d_{hkl} . Para a condição ser satisfeita, a diferença entre os feixes difratados adjacentes deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda. O Vetor \mathbf{Q} é a diferença vetorial entre o feixe incidente e o feixe difratado.



Fonte: Adaptado de (ALS-NIELSEN, 2011).

(hkl) referente à família de planos que está satisfazendo a condição de difração, como mostrado na seção (2.4.8).

2.4.5 Condição de difração de Laue

O número de termos referente ao somatório da rede é enorme, podendo ser estimado para um pequeno cristalito de $1 \mu m^3$, ser da ordem de 10^{12} vezes o volume da célula unitária ou mais. Cada um dos termos é um número complexo de fase $e^{i\phi_n}$ localizado em algum lugar do círculo unitário. A soma dos fatores de fase é da ordem da unidade, exceto para o caso em que as fases são múltiplos de 2π , resultando em uma soma da ordem de “N” células unitárias. Para satisfazer a condição temos que a contribuição da rede da equação (2.63) deve espalhar em fase, para isso (ALS-NIELSEN, 2011):

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi m_r \quad (m_r = 0, \pm 1, \pm 2, \dots). \quad (2.66)$$

É possível mostrar que o vetor \mathbf{G}_{hkl} , definido na equação (2.54), satisfaz a condição da equação (2.66), de forma que:

$$\begin{aligned} \mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_n &= (h\mathbf{a}_1^*, k\mathbf{a}_2^*, l\mathbf{a}_3^*) \cdot (n_1\mathbf{a}_1, n_2\mathbf{a}_2, n_3\mathbf{a}_3), \\ \mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_n &= (hn_1\mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{a}_1 + kn_2\mathbf{a}_2^* \cdot \mathbf{a}_2 + ln_3\mathbf{a}_3^* \cdot \mathbf{a}_3) \end{aligned}$$

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi(hn_1 + kn_2 + ln_3). \quad (2.67)$$

Como todas as variáveis dentro dos parenteses são inteiros, seus produtos também são inteiros, temos que o resultado é um múltiplo inteiro de 2π . Portanto, se o vetor \mathbf{Q} for igual ao vetor \mathbf{G} o cristal irá espalhar em fase. A condição de difração de Laue é, portanto:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{G}. \quad (2.68)$$

Um resultado importante é que a condição de difração de Bragg é na verdade o escalar da condição de Laue, da forma $|\mathbf{Q}| = |\mathbf{G}|$. A partir das equações (2.58) e (2.60) temos que:

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (2.69)$$

rearranjando temos:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (2.70)$$

que resulta na condição de difração de Bragg.

2.4.6 Soma da rede

Para considerar a intensidade referente a uma dada reflexão de Bragg é indispensável estimar a soma sobre a rede, definida na equação (2.63), da forma:

$$S_N(\mathbf{Q}) = \sum_n e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n}. \quad (2.71)$$

Será abordado o caso da soma em uma, duas, e três dimensões. Como se quer encontrar uma expressão para a intensidade, também será calculado o módulo quadrado da soma da rede, $|S_N(\mathbf{Q})|^2$ (ALS-NIELSEN, 2011).

2.4.6.1 Soma em uma dimensão

Para o caso de uma dimensão temos que um ponto sobre a rede pode ser descrito por $R_n = na$ em que n é um inteiro e a é o parâmetro de rede. A soma da equação (2.71) para uma rede unidimensional finita com N células unitárias se resume a (ALS-NIELSEN, 2011):

$$S_N(\mathbf{Q}) = \sum_{n=0}^{N-1} e^{iQna} \quad (2.72)$$

Os cálculos para uma soma geométrica como essa já foram considerados na seção (2.3.4). Dessa forma podemos escrever a equação (2.72) como:

$$|S_N(\mathbf{Q})| = \frac{\sin\left(\frac{NQa}{2}\right)}{\sin\left(\frac{Qa}{2}\right)}. \quad (2.73)$$

A soma da equação (2.73) para grandes valores de N gera picos bem definidos sempre que o denominador se anula. Como N representa o número de células unitárias em um cristal, mesmo para um cristalito pequeno como algumas dezenas de μ , N é um valor gigantesco já que a é da ordem de \AA . A condição é satisfeita sempre que $\frac{Qa}{2} = h\pi$, com h sendo inteiro, ou de forma explícita:

$$Q = h \frac{2\pi}{a} = ha^* = G_h, \quad (2.74)$$

em que \mathbf{G}_h é um vetor da rede recíproca. Como já era de se esperar, a soma da rede leva a condição de difração de Laue. Para estudar o comportamento da equação (2.73) próximo a vizinhança de um único ponto da rede em que a condição é quase satisfeita, será introduzido o parâmetro ϵ , de forma que:

$$Q = (h + \epsilon)a^*, \quad (2.75)$$

assim o módulo da soma da rede é descrito por:

$$|S_N(\epsilon)| = \frac{\sin(N\pi\epsilon)}{\sin(\pi\epsilon)} \rightarrow N \quad \text{conforme } \epsilon \rightarrow 0. \quad (2.76)$$

Podemos estimar a largura para N grande definindo $\epsilon = \frac{1}{2N}$:

$$|S_N(\epsilon = \frac{1}{2N})| \approx \frac{1}{\pi/(2N)} = \left(\frac{2}{\pi}\right)N \approx \frac{N}{2}. \quad (2.77)$$

Assim, um pico com altura N , e largura à meia altura em torno de $\frac{1}{N}$, temos que a área se aproxima da unidade. No limite em que $N \rightarrow \infty$ temos que de fato a área se torna igual a 1. Dessa forma podemos escrever o módulo da soma da rede como:

$$|S_N(\epsilon)| \rightarrow \delta(\epsilon), \quad (2.78)$$

em que $\delta(\epsilon)$ é a função delta de Dirac. Podemos reescrever o resultado da equação (2.78) de uma maneira mais geral em função de \mathbf{Q} , de forma que:

$$|S_N(\mathbf{Q})| \rightarrow a^* \sum_{G_h} \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G}_h), \quad (2.79)$$

tal que a soma é tomada sobre todos os pontos da rede recíproca. A fator a^* é devido ao fato de que $\delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G}_h) = \delta(\epsilon a^*) = \frac{\delta(\epsilon)}{a^*}$.

Para experimentos de difração é interessante encontrar uma expressão para o quadrado da soma da rede. Com argumentos similares aos dados anteriormente para a soma da rede de difração por N fendas (2.3.4) pode-se mostrar que (ALS-NIELSEN, 2011):

$$|S_N(\mathbf{Q})|^2 \rightarrow Na^* \sum_{G_h} \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G}_h). \quad (2.80)$$

2.4.6.2 Soma em duas e três dimensões

No caso de uma rede bidimensional temos que os vetores da base são dados por \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . Para o caso especial em que o cristal possui o formato de um paralelepípedo, possuindo N_1 células unitárias ao longo de \mathbf{a}_1 , independente do número da linha $1, 2, \dots, N_2$. A partir do mesmo raciocínio utilizado para o caso $1D$ temos que:

$$|S_N(\epsilon_1, \epsilon_2)|^2 \rightarrow N_1 N_2 \delta(\epsilon_1) \delta(\epsilon_2), \quad (2.81)$$

para grandes valores de N_1, N_2 . Ou ainda:

$$|S_N(\mathbf{Q})|^2 \rightarrow (N_1 \mathbf{a}_1^*)(N_2 \mathbf{a}_2^*) \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G}) = NA^* \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G}), \quad (2.82)$$

no qual $\mathbf{G} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^*$, $N = N_1 N_2$ é o número de células unitárias, e A^* é a área da célula unitária no espaço recíproco. Para um caso mais geral não é possível obter uma solução analítica, porém, o caráter da função delta será mantido para qualquer formato de cristal em quanto o número de células unitárias for grande nas duas direções.

Pode-se generalizar os resultados obtidos para o caso bidimensional para o caso tridimensional de forma bastante direta. Novamente, para o caso geral não é possível derivar uma expressão analítica, mas para o caso em que o cristal macroscópico é um paralelepípedo é possível. Para um número grande de células unitárias em todas as três dimensões, temos (ALS-NIELSEN, 2011):

$$|S_N(\mathbf{Q})|^2 \rightarrow NV_c^* \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G}), \quad (2.83)$$

tal que $\mathbf{G} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*$, V_c^* é o volume da célula unitária no espaço recíproco, e N é o número de células unitárias no cristal.

2.4.7 Contribuição da base

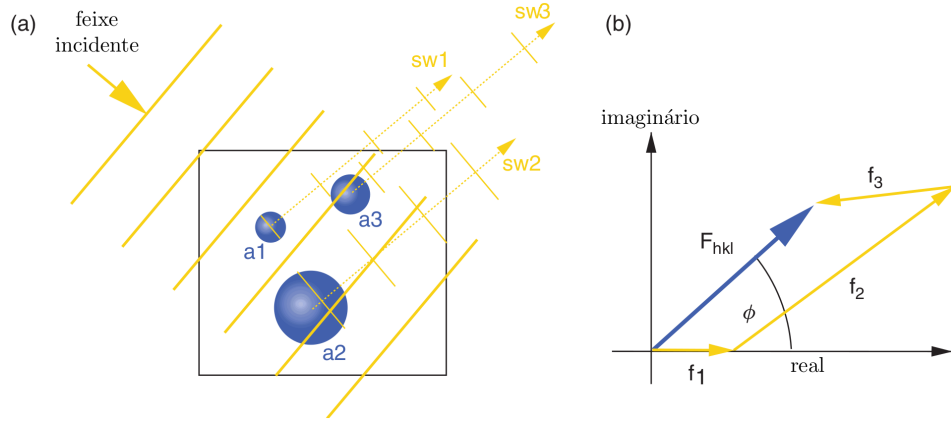
Para avaliar a parte da base da soma da equação (2.63) consideremos a figura (2.16). Nela, o feixe incidente é espalhado pelas nuvens de elétrons envolvendo o núcleo dos três átomos a_1 , a_2 , e a_3 da célula unitária. A amplitude das ondas espalhadas $sw1$, $sw2$, e $sw3$ é proporcional a soma do espalhamento de cada elétron envolvendo o átomo, i.e., o fator de espalhamento atômico, mencionado na seção (2.4.2). Além disso, temos que a fase de cada onda espalhada depende da posição do átomo com respeito a célula unitária. Para avaliar como as ondas espalhadas por cada átomo se soma na direção em que a condição de difração é satisfeita, é conveniente utilizar o diagrama de Argand, mostrado na figura (2.16). Chamamos a amplitude total de espalhamento, calculado pela soma $\mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_2 + \mathbf{f}_3$ da onda espalhada pelos átomos dentro da célula unitária de fator de estrutura (\mathbf{F}_{hkl}). Temos que a intensidade relativa a uma família de planos I_{hkl} é dado pelo modulo quadrado de \mathbf{F}_{hkl} (WILLMOT, 2011).

Existem casos em que o vetor espalhamento dos átomos dentro de uma célula unitária se cancelam mutuamente para determinada reflexão, culminando em um fator de estrutura nulo. A essas reflexões em que (\mathbf{F}_{hkl}) se anula se da o nome de extinções, em geral as extinções estão relacionadas a grande simetria por parte da amostra. Por exemplo, pode-se mostrar que o fator de estrutura de uma rede cúbica de corpo centrado é zero se $h + k + l$ for um inteiro ímpar. O fenômeno das extinções evidencia o fato de que devemos considerar as posições e amplitude de espalhamento dos átomos entre os planos do cristal, e não apenas a o espaçamentos entre esses planos.

2.4.8 Esfera de Ewald

Para auxiliar a visualização da condição de difração no espaço recíproco, é comum utilizar a esfera de Ewald, ou seu análogo círculo de Ewald para o caso bidimensional. Para isso, consideremos um feixe monocromático incidindo em uma amostra, em um espaço 2D por simplicidade. Pela condição de difração de Laue, temos que o vetor \mathbf{Q} tem de ser igual ao vetor de rede recíproca $\mathbf{G}_{hk} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^*$ mostrado na figura (2.17 (a)). Temos por convenção que o vetor \mathbf{k}^i incide sobre a origem da rede recíproca, possuindo sua base em A , como mostrado nas figuras (2.17 (b),(c)). Dessa forma, desenha-se um círculo centrado em A com raio

Figura 2.16: (a): Feixes espalhados pelos átomos dentro de uma célula unitária. (b): Diagrama de Argand representando a soma que culmina no fator de estrutura.

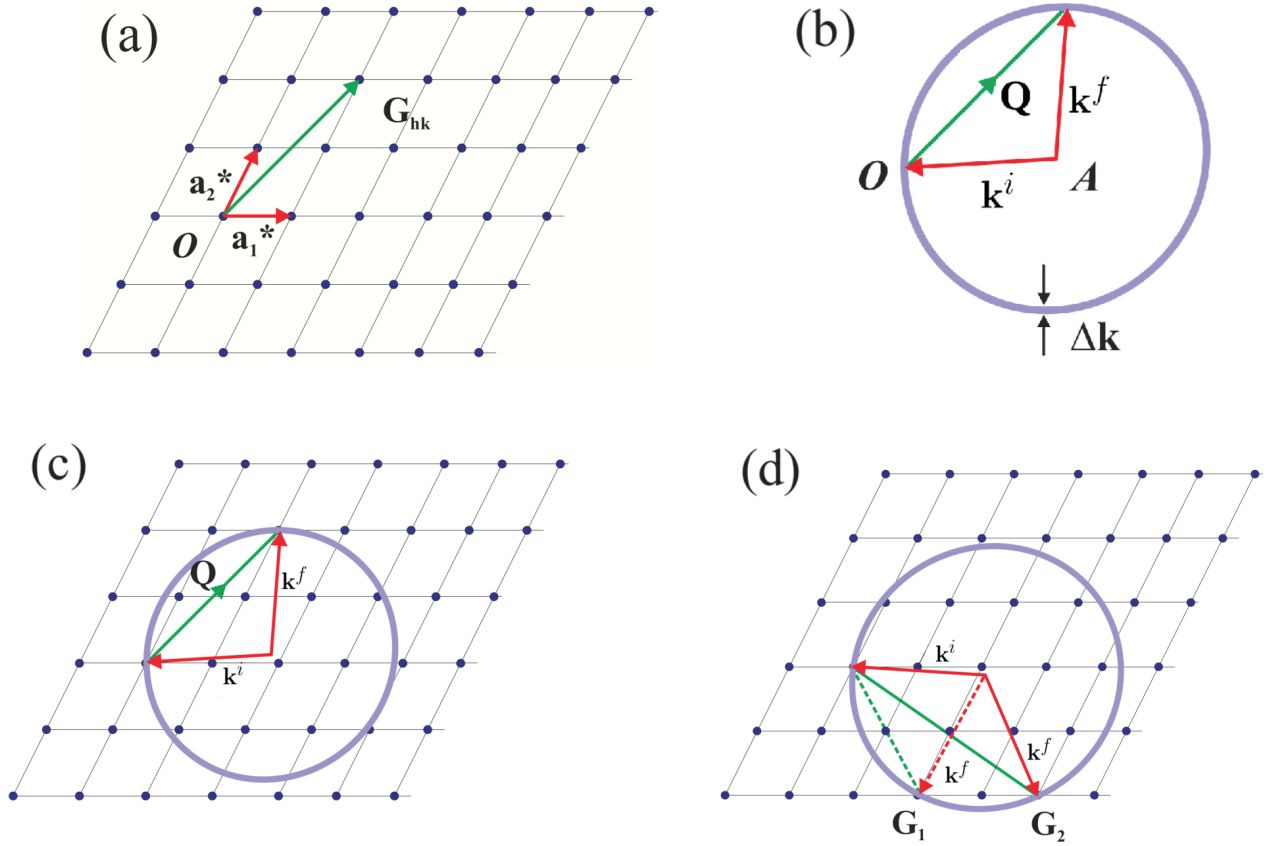


Fonte: Adaptado de (WILLMOT, 2011).

igual a $|\mathbf{k}^i| = |\mathbf{k}^f| = \frac{2\pi}{\lambda}$ figura (2.17 (b)). Qualquer ponto da rede recíproca que tocar círculo irá satisfazer a condição de difração de Laue, e um pico de difração será observado caso se posicione o detector na direção de \mathbf{k}^f . Na figura (2.17 (c)) é mostrado um exemplo em que a reflexão $h = 1$ e $k = 2$ foi escolhida para cair sobre o círculo. Rotacionar o cristal é equivalente a rotacionar o círculo de Ewald em torno da origem O , e assim outros pontos podem entrar em condição de difração. Podemos generalizar todas as considerações citadas anteriormente para o caso tridimensional (ALS-NIELSEN, 2011).

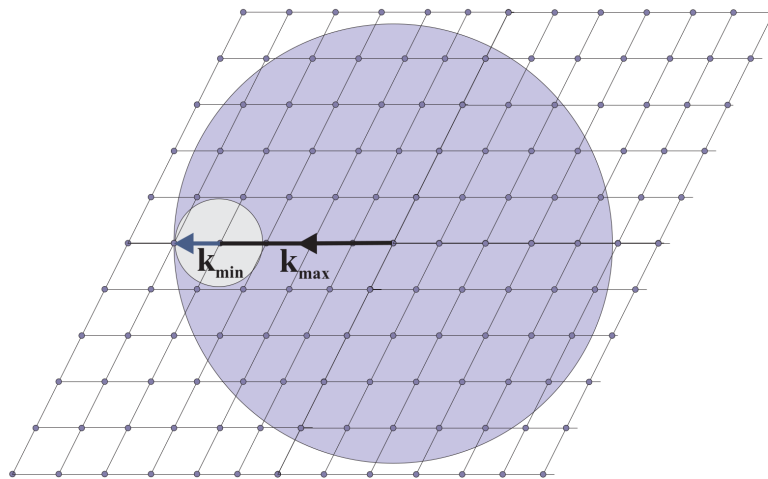
Dependendo da configuração do experimento, podem haver casos em que mais de um ponto da rede recíproca caia sobre o círculo de Ewald, gerando reflexões simultâneas como mostrado na figura (2.17 (d)). Um feixe parcialmente monocromático pode ser representado ao se permitir que o círculo de Ewald possua uma largura finita (ΔK). Para o limite em que se incide um feixe policromático sobre a amostra, todas as reflexões entre os limites inferior e superior de comprimento de onda serão observadas, como na figura (2.18).

Figura 2.17: (a): Ponto sobre a rede recíproca $h = 1, k = 2$. (b): Círculo de Ewald com \mathbf{k}^i incidindo sobre a origem e com sua base em A . (c): Círculo de Ewald escolhido para cair sobre a reflexão (12). (d): Vários pontos da rede tocando o círculo de Ewald.



Fonte: Adaptado de (ALS-NIELSEN, 2011).

Figura 2.18: Círculo de Ewald para um feixe policromático, satisfazendo todas as condições de difração em seu interior.



Fonte: (ALS-NIELSEN, 2011).

3 Controle e automação do difratômetro

Em experimentos de difração de raios X mais convencionais de bancada, em que se usa um difratômetro de 2 círculos, a amostra é em geral mantida fixa, enquanto a fonte e o detector se movem. Já em laboratórios de luz síncrotron não se possui a possibilidade de se mover o feixe que incide na amostra, pois ele é gerado a partir de uma fonte síncrotron em que os elétrons são acelerados. A alternativa que se tem nesse caso é de mover o detector e a amostra a fim de satisfazer a condição de difração.

O difratômetro de 4 círculos é um dos instrumentos mais populares para experimentos de espalhamento de raios X e nêutron. Entretanto, apesar de sua popularidade, ele possui um número insuficiente de graus de liberdade requeridos para alguns tipos de experimento XRD em síncrotrons modernos. Como por exemplo, ter a opção de escolher a orientação do plano de espalhamento, e consequentemente a polarização do feixe incidente. Para superar as limitações impostas pelo difratômetro de 4 círculos, os difratômetros de 5 e 6 círculos foram desenvolvidos, sendo esse último o objeto do nosso trabalho (YOU, 2000).

Como o difratômetro possui 6 círculos (4S+2D)⁴, e apenas 3 graus de liberdade são necessários para determinar a orientação de um cristal, devemos restringir pelo menos 3 dos 6 graus, já que o sistema se tornaria superdeterminado, causando inconsistências. O fato de haver graus extras de liberdade permite várias possibilidades, como evitar ângulos cegos, e ainda que o difratômetro suporte cargas mais elevadas sem comprometer de mais a esfera de confusão dos motores (YOU, 1999). Nas figuras (3.1) e (3.2) podemos ver o modelo do difratômetro Huber que a linha EMA possui, assim como o desenho esquemático de um difratômetro de 6 círculos, respectivamente.

Observando os eixos definidos no sistema de coordenada do laboratório mostrados na figura (3.2) ve-se que o eixo y é definido ao longo do feixe, e x é normal aos círculos μ e ν do difratômetro. Os círculos correspondentes aos ângulos ϕ , χ , η , e μ , ordenado do mais interno para o mais externo, são os ângulos responsáveis pelo movimento da amostra e δ , ν , também ordenado do mais interno para o mais externo, realizam a movimentação de detectores. O sentido da rotação dos eixos são mostrados na figura (3.2), vemos que ϕ , η , e δ possuem rotação no sentido levogiro, enquanto χ , μ , e ν tem rotação no sentido dextrogiro.

3.1 Equação do difratômetro

Representando o vetor transferência de momento no espaço recíproco por \mathbf{h} em um sistema de coordenadas dextrogiro, temos (YOU, 1999):

$$\mathbf{h} = \sum_{i=1}^3 h_i \mathbf{a}_i^*, \quad (3.1)$$

no qual a trinca (h_1, h_2, h_3) é usualmente chamada de hkl , e \mathbf{a}_i^* representa os vetores da rede recíproca.

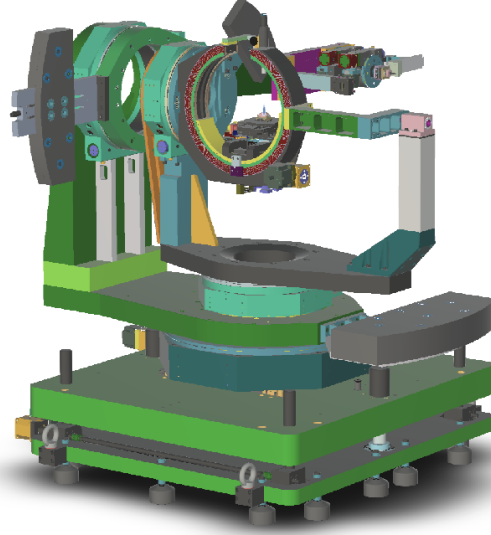
A matriz \mathbf{B} definida no apêndice B, a partir dos componentes dos vetores da rede direta e recíproca do cristal, ortonormaliza o sistema de referência cristalográfico. De forma que a transferência de momento é expressado no sistema de coordenadas do laboratório, assim temos:

$$\mathbf{h}_c = \mathbf{B}\mathbf{h}. \quad (3.2)$$

Agora pode-se definir um vetor \mathbf{h}_ϕ que representa a orientação do vetor \mathbf{h}_c quando a amostra é montada no eixo ϕ do difratômetro com todos os círculos posicionados em 0. Para isso é necessário a matriz

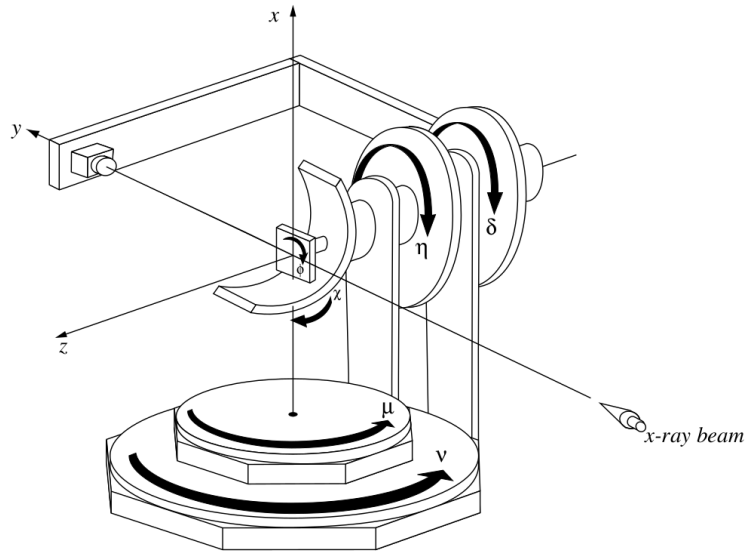
⁴Terminologia usual para evidenciar que o difratômetro em questão possui 4 círculos de amostra e 2 de detectores.

Figura 3.1: Desenho do difratômetro Huber.



Fonte: Linha EMA do Sirius.

Figura 3.2: Desenho esquemático de um difratômetro.



Fonte: (YOU, 1999).

de orientação \mathbf{U} , que tem a função de definir o desalinhamento entre o eixo cartesiano com os eixos do sistema de coordenadas do laboratório. E assim:

$$\mathbf{h}_\phi = \mathbf{U}\mathbf{h}_c = \mathbf{U}\mathbf{B}\mathbf{h}. \quad (3.3)$$

Como a matriz \mathbf{U} apenas rotaciona ou reorienta o sistema cartesiano, se trata de uma matriz ortonormal. Algumas maneiras de obtenção dessa matriz serão discutidas posteriormente.

Seja \mathbf{h}_j definido como a rotação de \mathbf{h}_ϕ pelo j -ésimo círculo de amostra. Dessa forma, pode-se escrever

uma relação que leva \mathbf{h} até \mathbf{h}_M , o sistema de coordenadas do eixo mais externo de amostra (μ) (YOU, 1999)

$$\mathbf{h} \xrightarrow{\mathbf{B}} \mathbf{h}_c \xrightarrow{\mathbf{U}} \mathbf{h}_\phi \xrightarrow{\mathbf{\Phi}} \mathbf{h}_\chi \xrightarrow{\mathbf{X}} \mathbf{h}_\eta \xrightarrow{\mathbf{H}} \mathbf{h}_\mu \xrightarrow{\mathbf{M}} \mathbf{h}_M. \quad (3.4)$$

Tal que as matrizes $\mathbf{\Phi}$, \mathbf{X} , \mathbf{H} , e \mathbf{M} , mostradas nas equações (3.5 - 3.8), são as matrizes de rotação respectivas a seus círculos, e suas direções de rotação são mostradas na figura (3.2). É interessante perceber que todas as matrizes, exceto \mathbf{B} , são ortonormais, e assim podemos usar a relação $\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}^T$ em que \mathbf{A}^{-1} e \mathbf{A}^T representam a matriz inversa e transposta de \mathbf{A} respectivamente.

$$\mathbf{\Phi} = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.5)$$

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} \cos \chi & 0 & \sin \chi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \chi & 0 & \cos \chi \end{pmatrix}, \quad (3.6)$$

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \cos \eta & \sin \eta & 0 \\ -\sin \eta & \cos \eta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.7)$$

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \mu & -\sin \mu \\ 0 & \sin \mu & \cos \mu \end{pmatrix}. \quad (3.8)$$

A partir do movimento dos eixos de detectores (δ e ν), podemos definir a posição do detector no sistema de coordenadas fixado no círculo de δ . Avaliando o sistema quando a transferência de momento é 0, de forma que os dois ângulos de detectores são zero, logo o vetor de incidência \mathbf{k}^i é igual ao vetor difratado \mathbf{k}^f e ambos estão na direção do eixo y . Assim, temos:

$$\mathbf{k}_0^f = \mathbf{k}^i = \begin{pmatrix} 0 \\ k \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.9)$$

no qual k é o número de onda. Podemos obter esse vetor no sistema de coordenadas do laboratório para uma transferência de momento não nula a partir das seguintes transformações (YOU, 1999):

$$\mathbf{k}_0^f \xrightarrow{\mathbf{\Delta}} \mathbf{k}_\delta^f \xrightarrow{\mathbf{\Pi}} \mathbf{k}_\nu^f, \quad (3.10)$$

tal que as matrizes de rotação $\mathbf{\Delta}$ e $\mathbf{\Pi}$ seguem o sentido mostrada da figura (3.2), e são dadas por:

$$\mathbf{\Delta} = \begin{pmatrix} \cos \delta & \sin \delta & 0 \\ -\sin \delta & \cos \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.11)$$

$$\mathbf{\Pi} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \nu & -\sin \nu \\ 0 & \sin \nu & \cos \nu \end{pmatrix}, \quad (3.12)$$

e assim temos que:

$$\mathbf{k}_\nu^f = k\Pi\Delta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = k \begin{pmatrix} \sin \delta \\ \cos \nu \cos \delta \\ \sin \nu \cos \delta \end{pmatrix}. \quad (3.13)$$

Para satisfazer a condição de difração de Laue ($\mathbf{G} = \mathbf{Q}$), temos que \mathbf{h}_M , que descreve como \mathbf{G} estará no sistema de coordenadas do laboratório, tem de ser igual ao vetor de espalhamento (\mathbf{Q}), que é determinado pelos círculos de detectores no sistema de referência do laboratório. Para enfatizar o fato de que a orientação do vetor depois de todas as rotações está no sistema de referência do laboratório, será introduzido o subscrito L , a equação de difração para o difratômetro é:

$$\mathbf{h}_M = \mathbf{Q}_L, \quad (3.14)$$

tal que:

$$\mathbf{h}_M = \mathbf{M}\mathbf{H}\mathbf{X}\Phi\mathbf{U}\mathbf{B}\mathbf{h} = \mathbf{M}\mathbf{H}\mathbf{X}\Phi\mathbf{h}_\phi = \mathbf{Z}\mathbf{h}_\phi \quad (3.15)$$

Em que $\mathbf{Z} = \mathbf{M}\mathbf{H}\mathbf{X}\Phi$, e \mathbf{Q}_L é dado por:

$$\mathbf{Q}_L = \mathbf{k}_\nu^f - \mathbf{k}_L^i = (\Pi\Delta - \mathbf{I}) \begin{pmatrix} 0 \\ k \\ 0 \end{pmatrix} = k \begin{pmatrix} \sin \delta \\ \cos \nu \cos \delta - 1 \\ \sin \nu \cos \delta \end{pmatrix}. \quad (3.16)$$

Analisando as equações (3.15) vemos que \mathbf{h}_M depende apenas dos eixos de orientação de amostra, enquanto a equação (3.16) evidencia que \mathbf{Q}_L é descrito somente pelos eixos de orientação de detectores.

3.2 Pseudo-ângulos

Para simplificar a geometria de espalhamento convém definir, no sistema de coordenadas do laboratório, ângulos que não correspondem aos ângulos reais do difratômetro, que são em geral baseados em considerações mecânicas. Esses ângulos serão utilizados para definir a orientação de vetores como o vetor de espalhamento (\mathbf{Q}), o vetor do feixe difratado (\mathbf{k}^f), ou o vetor de referência \mathbf{n} . Pelo fato desses vetores não possuírem uma correspondência direta com os ângulos reais, eles são chamados de pseudo-ângulos, alguns dos quais são mostrados na figura (3.3) (YOU, 1999).

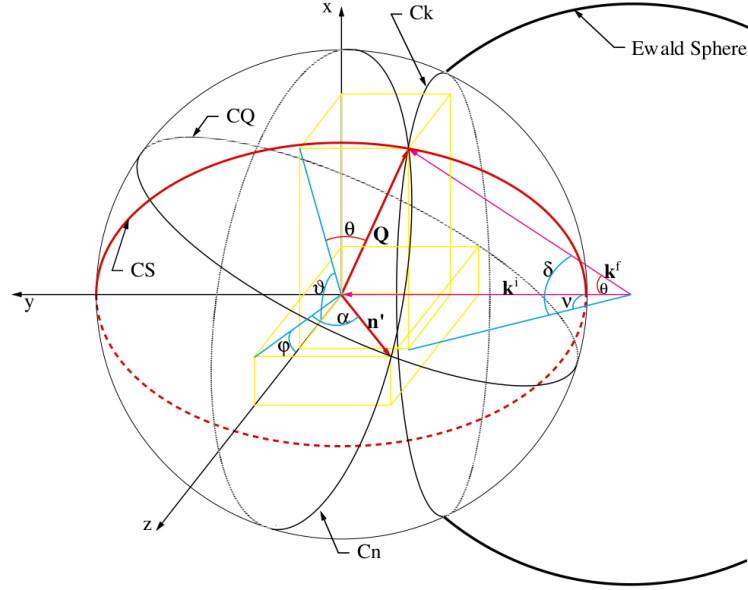
O pseudo-ângulo de maior importância é o θ , definido pela equação de espalhamento, como (YOU, 1999):

$$|\mathbf{Q}| = 2k \sin \theta. \quad (3.17)$$

Podemos ver na figura (3.3) que o ângulo θ define o raio da esfera que intercepta a esfera de Ewald. O sistema de coordenadas do laboratório é fixado no centro dessa esfera, e denotamos a intersecção entre ela e a esfera de Ewald por \mathbf{Ck} . O plano delimitado pela intersecção \mathbf{Ck} é normal ao feixe incidente (\mathbf{k}^i), e portanto o ângulo de \mathbf{Q} com respeito ao plano xz é θ . Pode-se determinar a orientação de \mathbf{Q} definindo um outro ângulo azimutal ϑ ⁵. Os pseudo-ângulos mais fundamentais são o θ e o ϑ , já que o vetor de espalhamento \mathbf{Q} pode

⁵Usualmente chamado de *qaz*.

Figura 3.3: Definição de alguns pseudo-ângulos mostrados com o vetor de espalhamento e a esfera de Ewald.



Fonte: (YOU, 1999).

ser escrito tanto em função dos pseudo-ângulos como dos ângulos reais. De forma que \mathbf{Q} gera as seguintes relações:

$$\hat{\mathbf{Q}}_L = \frac{\mathbf{Q}_L}{|\mathbf{Q}_L|} = \frac{1}{2 \sin \theta} \begin{pmatrix} \sin \delta \\ \cos \nu \cos \delta - 1 \\ \sin \nu \cos \delta \end{pmatrix}, \quad (3.18)$$

ou ainda:

$$\hat{\mathbf{Q}}_L = \begin{pmatrix} \cos \theta \sin \vartheta \\ -\sin \theta \\ \cos \theta \cos \vartheta \end{pmatrix}. \quad (3.19)$$

Podemos obter a partir das equações (3.18) e (3.19) as expressões que seguem:

$$\cos 2\theta = \cos \delta \cos \nu, \quad (3.20)$$

$$\tan \vartheta = \frac{\tan \delta}{\sin \nu}. \quad (3.21)$$

Quando $\cos \vartheta = 0$, $\nu = 0$, assim, o pseudo-ângulo qaz define o ângulo azimutal do plano de espalhamento, de forma que para $qaz = \frac{\pi}{2}$ o plano de espalhamento é vertical, já que $\nu = 0$ nesse caso, e quando $qaz = 0$ o plano de espalhamento é horizontal, pois $\delta = 0$.

Definimos também um vetor de referência \mathbf{n} , que em geral é tomado como sendo normal a superfície da amostra, porém, pode ser escolhido de forma arbitrária, e temos que $\mathbf{n}' = \mathbf{Q}\hat{\mathbf{n}}$ mostrado na figura (3.3). Tal que a representação de \mathbf{n} do sistema de referência do laboratório se da por (YOU, 1999):

$$\hat{\mathbf{n}}_L = \mathbf{Z}\hat{\mathbf{n}}_\phi = \begin{pmatrix} \cos \alpha \sin \phi \\ -\sin \alpha \\ \cos \alpha \cos \phi \end{pmatrix}. \quad (3.22)$$

A partir da equação (3.22) podemos encontrar relações para os pseudo-ângulos α e φ ⁶, assim, temos:

$$\sin \alpha = -\hat{\mathbf{n}}_L \cdot \hat{\mathbf{y}}_L, \quad (3.23)$$

$$\tan \varphi = \frac{\hat{\mathbf{n}}_L \cdot \hat{\mathbf{x}}_L}{\hat{\mathbf{n}}_L \cdot \hat{\mathbf{z}}_L}. \quad (3.24)$$

O pseudo-ângulo τ representa o ângulo azimutal de \mathbf{n}' medido com respeito ao vetor espalhamento e o plano de espalhamento, i.e, plano formado pelo feixe incidente e pelo vetor de espalhamento, assim τ é o ângulo entre o vetor \mathbf{Q} e o vetor referência \mathbf{n} , calculado por:

$$\cos \tau = \hat{\mathbf{Q}} \cdot \hat{\mathbf{n}}. \quad (3.25)$$

Quando \mathbf{n} é de fato definido como a direção normal da superfície da amostra, temos que o pseudo-ângulo α representa o ângulo de incidência. Portanto, é conveniente definir outro pseudo-ângulo chamado de β , que representa o ângulo de saída, dado por:

$$\sin \beta = \frac{\mathbf{k}^f \cdot \mathbf{n}}{k^f n}. \quad (3.26)$$

Das equações (3.23) e (3.26), temos que:

$$\begin{aligned} \sin \alpha + \sin \beta &= \left[\frac{\mathbf{k}^f - \mathbf{k}^i}{k} \right] \cdot \hat{\mathbf{n}} \\ \sin \alpha + \sin \beta &= 2 \sin \theta (\hat{\mathbf{Q}} \cdot \hat{\mathbf{n}}) \\ \sin \alpha + \sin \beta &= 2 \sin \theta \cos \tau \end{aligned}$$

portanto:

$$\sin \beta = 2 \sin \theta \cos \tau - \sin \alpha. \quad (3.27)$$

Para definir o pseudo-ângulo conhecido como ψ , comecemos por definir um sistema de coordenadas no qual o vetor \mathbf{Q} está ao longo do eixo x' e $\mathbf{Q} \times \hat{\mathbf{y}}$ está ao longo do eixo z' . Nesse sistema o eixo z' é perpendicular ao plano de espalhamento. Definimos o valor 0 do ângulo azimutal ψ , como sendo o caso em que o vetor referência \mathbf{n} está no plano de espalhamento próximo ao sentido positivo do eixo y' , temos que o vetor \mathbf{n}' aponta para a intersecção entre os círculos \mathbf{CQ} e \mathbf{CS} , visto na figura (3.3). Descrevendo os vetores no sistema de coordenadas \mathbf{Q} , resulta em (YOU, 1999):

$$\hat{\mathbf{k}}_Q^i = \begin{pmatrix} -\sin \theta \\ \cos \theta \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.28)$$

⁶Usualmente chamado de *naz*.

$$\hat{\mathbf{k}}_Q^f = \begin{pmatrix} \sin \theta \\ \cos \theta \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.29)$$

$$\hat{\mathbf{n}}_Q = \begin{pmatrix} \cos \tau \\ \sin \tau \cos \psi \\ \sin \tau \sin \psi \end{pmatrix}. \quad (3.30)$$

Podemos obter, a partir das equações (3.28 - 3.30), a descrição do ângulo de incidência e saída em função de ψ , como:

$$\sin \alpha = -\hat{\mathbf{k}}_Q^i \cdot \hat{\mathbf{n}}_Q = \cos \tau \sin \theta - \cos \theta \sin \tau \cos \psi, \quad (3.31)$$

$$\sin \beta = \hat{\mathbf{k}}_Q^f \cdot \hat{\mathbf{n}}_Q = \cos \tau \sin \theta + \cos \theta \sin \tau \cos \psi, \quad (3.32)$$

por fim, obtemos ψ das seguintes formas:

$$\cos \psi = \frac{\cos \tau \sin \theta - \sin \alpha}{\sin \tau \cos \theta}, \quad (3.33)$$

$$\cos \psi = \frac{-\cos \tau \sin \theta + \sin \beta}{\sin \tau \cos \theta}. \quad (3.34)$$

Um modo bastante comum em um difratômetro de 4 círculos (3S + 1D) é o chamado $\omega = 0$ ou modo do bisseccionamento. Nele, \mathbf{Q} é paralelo ao plano do círculo do χ . Para um difratômetro de 6 círculos esse modo pode ser reproduzido tanto para o plano de espalhamento na vertical ($qaz = 90^\circ$) como na horizontal ($qaz = 0^\circ$) tomando $\eta = \frac{\delta}{2}$ e $\mu = \frac{\nu}{2}$, respectivamente. Entretanto, por se tratar de um difratômetro de 6 círculos ainda existe outro grau de liberdade que deve ser restringido, dessa forma é definido o pseudo-ângulo ω como sendo o ângulo entre \mathbf{Q} em relação ao plano do círculo do χ . Como o eixo do círculo do χ está ao longo de $\hat{\mathbf{y}}$ quando $\eta = \mu = 0$, temos a relação $\hat{\mathbf{Q}} \cdot (\mathbf{M}\mathbf{H}\hat{\mathbf{y}}) = \cos(\omega + \frac{\pi}{2})$, disso temos que (YOU, 1999):

$$(\sin \eta \sin \vartheta + \sin \mu \sin \eta \cos \vartheta) - (\cos \mu \cos \eta) \sin \theta = \sin \omega. \quad (3.35)$$

com isso é finalizado o cálculo dos pseudo-ângulos relevantes, levando em consideração apenas os ângulos reais de motores.

3.3 Cálculo da matriz de orientação

Existem algumas formas de se calcular a matriz \mathbf{U} , podendo ser a partir de duas reflexões, caso se conheça os parâmetros de rede da amostra, já que é necessário a matriz \mathbf{B} para esse cálculo. Para o caso em que os parâmetros de rede não são conhecidos, é possível obter \mathbf{U} a partir de três reflexões. Com essa abordagem, além da matriz de orientação, é possível também obter os parâmetros de rede da amostra. Uma outra maneira de obtenção da \mathbf{U} , que não será discutida aqui, se baseia em um processo de refinamento, em que varias reflexões são utilizadas, a fim de realizar um processo de mínimos-quadrados para refinar os parâmetros de rede e orientação simultaneamente (BUSING; LEVY, 1967).

3.3.1 Cálculo de \mathbf{U} a partir de 2 reflexões

Através da equação do difratômetro definida pela equação (3.14), podemos obter um versor \mathbf{u}_ϕ , descrito no sistemas de coordenadas ϕ na direção de \mathbf{h}_ϕ , a partir das equações (3.14), (3.15), (3.18), da seguinte forma (YOU, 1999)(BUSING; LEVY, 1967):

$$\mathbf{u}_\phi = \Phi^T \mathbf{X}^T \mathbf{H}^T \mathbf{M}^T \hat{\mathbf{Q}}_L, \quad (3.36)$$

em que o fato das matrizes de rotação serem ortogonais foi utilizado para considerar a transposta em vez da matriz inversa no cálculo. A partir dessa abordagem, podemos definir dois vetores unitários $\mathbf{u}_{1\phi}$ e $\mathbf{u}_{2\phi}$, obtidos a partir da primeira e segunda reflexão, respectivamente.

Assumindo que os parâmetros de rede da amostra já são conhecidos, podemos calcular os vetores espalhamento no sistema de referência cartesiano do cristal para cada uma das reflexões, da forma:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{h}_{1c} &= \mathbf{B}\mathbf{h}_1 \\ \mathbf{h}_{2c} &= \mathbf{B}\mathbf{h}_2 \end{aligned} \right\}, \quad (3.37)$$

de forma que, idealmente, a matriz \mathbf{B} deveria realizar a seguinte transformação:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{h}_{1\phi} &= \mathbf{U}\mathbf{h}_{1c} \\ \mathbf{h}_{2\phi} &= \mathbf{U}\mathbf{h}_{2c} \end{aligned} \right\}. \quad (3.38)$$

Portanto $\mathbf{u}_{1\phi}$ e $\mathbf{u}_{2\phi}$ estariam na direção de $\mathbf{h}_{1\phi}$ e $\mathbf{h}_{2\phi}$, respectivamente. Contudo isso não acontece na realidade, já que existem erros experimentais na medição dos ângulos, e incertezas associadas aos parâmetros de rede. Dessa forma, não é possível na prática encontrar uma matriz \mathbf{U} que satisfaça às duas condições impostas pela equação (3.38). O que basicamente significa que o ângulo subtendido por \mathbf{h}_{1c} e \mathbf{h}_{2c} difiram do subtendido por $\mathbf{u}_{1\phi}$ e $\mathbf{u}_{2\phi}$, respectivamente.

Para prosseguir com o cálculo, evitando a dificuldade imposta pelos erros experimentais, será utilizado a seguinte abordagem. Primeiramente forcemos que $\mathbf{h}_{1\phi}$ tenha a mesma direção de $\mathbf{u}_{1\phi}$, igual definido anteriormente, porém, $\mathbf{h}_{2\phi}$ só será restringido a estar no plano definido pelos vetores $\mathbf{h}_{1\phi}$ e $\mathbf{h}_{2\phi}$. Logo, a primeira reflexão define a direção de um vetor do cristal, enquanto a segunda determina um ângulo de rotação em torno desse vetor.

Definindo três vetores unitários \mathbf{t}_{1c} , \mathbf{t}_{2c} , e \mathbf{t}_{3c} em um sistema ortogonal dextrogiro no sistema de coordenadas cartesiano do cristal, de forma que \mathbf{t}_{1c} seja paralelo a \mathbf{h}_{1c} , \mathbf{t}_{2c} é restringido a estar no plano definido pelos vetores \mathbf{h}_{1c} e \mathbf{h}_{2c} , e \mathbf{t}_{3c} é perpendicular a esse plano. De forma análoga definimos outra trinca $\mathbf{t}_{1\phi}$, $\mathbf{t}_{2\phi}$, e $\mathbf{t}_{3\phi}$ porém no sistema de coordenadas ϕ , baseados agora, nos vetores $\mathbf{u}_{1\phi}$ e $\mathbf{u}_{2\phi}$. A matriz \mathbf{U} deve satisfazer as seguintes equações (BUSING; LEVY, 1967):

$$\mathbf{t}_{n\phi} = \mathbf{U}\mathbf{t}_{nc} \quad ; \quad n = 1, 2, 3. \quad (3.39)$$

Definindo a matriz \mathbf{T}_c , com suas colunas compostas pelos vetores \mathbf{t}_{1c} , \mathbf{t}_{2c} , e \mathbf{t}_{3c} , e, analogamente, a matriz \mathbf{T}_ϕ , com suas colunas compostas pelos vetores $\mathbf{t}_{1\phi}$, $\mathbf{t}_{2\phi}$, e $\mathbf{t}_{3\phi}$, podemos escrever as 3 equações vetoriais da equação (3.39) em apenas uma equação matricial, da forma:

$$\mathbf{T}_\phi = \mathbf{U}\mathbf{T}_c, \quad (3.40)$$

e assim:

$$\mathbf{U} = \mathbf{T}_\phi \mathbf{T}_c^{-1} = \mathbf{T}_\phi \mathbf{T}_c^T. \quad (3.41)$$

Já que pode ser mostrado que \mathbf{T}_c é uma matriz ortogonal.

3.3.2 Cálculo de \mathbf{U} a partir de 3 reflexões

Quando não temos informações sobre o parâmetro de rede da amostra torna-se necessário a informação de mais uma reflexão para o cálculo de \mathbf{U} . Para $\mu_i, \eta_i, \chi_i, \phi_i, \nu_i, \delta_i$, e $2\theta_i$ referente a reflexão i , podemos calcular \mathbf{u}_i a partir da equação (3.36), e assim calcular o vetor espalhamento no sistema de coordenadas ϕ

$$\mathbf{h}_{i\phi} = \frac{2 \sin \theta_i}{\lambda} \mathbf{u}_{i\phi}. \quad (3.42)$$

Pela equação (3.42) vemos que energia em que o experimento foi realizado também é levada em consideração (λ). Para cada uma das três reflexões a matriz \mathbf{UB} deve realizar a transformação a seguir:

$$\mathbf{h}_{i\phi} = \mathbf{UB} \mathbf{h}_i, \quad (3.43)$$

em que \mathbf{h}_i é simplesmente o vetor de índices (hkl). Definindo a matriz \mathbf{H}_ϕ , que possui suas colunas compostas pelos vetores colunas $\mathbf{h}_{1\phi}$, $\mathbf{h}_{2\phi}$, e $\mathbf{h}_{3\phi}$, e a matriz \mathbf{H} construída de forma análoga a partir dos vetores coluna \mathbf{h}_i , podemos escrever a seguinte equação matricial (BUSING; LEVY, 1967):

$$\mathbf{H}_\phi = \mathbf{UBH}. \quad (3.44)$$

E assim, calculamos \mathbf{UB} da seguinte forma:

$$\mathbf{UB} = \mathbf{H}_\phi \mathbf{H}^{-1}. \quad (3.45)$$

Deve-se tomar cuidado ao selecionar as reflexões para que os vetores da rede recíproca não sejam coplanares, caso contrário a matriz \mathbf{H} será singular. Após obtermos \mathbf{UB} podemos prosseguir e calcular os parâmetros de rede a partir dela. Temos que:

$$(\mathbf{UB})^T (\mathbf{UB}) = (\mathbf{B})^T (\mathbf{U})^T (\mathbf{U}) (\mathbf{B}) = \mathbf{B}^T \mathbf{B}. \quad (3.46)$$

Pode-se mostrar que:

$$\mathbf{B}^T \mathbf{B} = \mathbf{G}^{-1}, \quad (3.47)$$

tal que \mathbf{G}^{-1} representa o tensor métrico do espaço recíproco, discutido no apêndice A, com seus elementos dados por:

$$(\mathbf{G}^{-1})_{ij} = \mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j^*. \quad (3.48)$$

Portanto, \mathbf{G} é o tensor métrico mostrado no apêndice A, com elementos:

$$(\mathbf{G})_{ij} = \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j. \quad (3.49)$$

Podemos obter os parâmetros de rede a partir da equação (3.49) considerando os elementos da diagonal principal, temos que:

$$\mathbf{a}_i = \sqrt{\mathbf{G}_{ii}}, \quad (3.50)$$

enquanto os ângulos são obtidos através dos demais elementos da matriz, como:

$$\cos \alpha_i = \frac{\mathbf{G}_{jk}}{a_j a_k} ; \quad i \neq j \neq k \neq i. \quad (3.51)$$

Com os parâmetros de rede calculados, podemos calcular a matriz \mathbf{B} da maneira descrita no apêndice B, e, por fim, obtemos \mathbf{U} da seguinte forma:

$$\mathbf{U} = (\mathbf{UB})\mathbf{B}^{-1}. \quad (3.52)$$

3.4 Modos de operação

Como já citado anteriormente, o difratômetro possui 6 graus de liberdade e para determinação da amostra no sistema de coordenadas do laboratório são necessários apenas 3, portanto os 3 ângulos restantes precisam ser restringidos. Pelo fato de existirem esses graus extras de liberdade, existem muitos modos de operação possíveis para o difratômetro, muito mais do que para o difratômetro de 4 círculos (YOU, 1999). Uma maneira bastante conveniente de sumarizar esses modos é mostrada na tabela (1), na qual a primeira coluna faz referência aos ângulos de detectores e alguns pseudo-ângulos, na segunda coluna estão presentes apenas pseudo-ângulos, as demais colunas são basicamente compostos por eixos de amostra, exceto pelo pseudo-ângulo omega referente ao valor 0 da terceira coluna.

Tabela 1: Modos de operação de um difratômetro de 6 círculos.

	detector	Reference	Sample	Sample	Sample	
0	.	.	omega-fixed	X	X	0
1	Delta-fixed	Alpha=Beta	Eta-fixed	Eta-fixed	Eta-fixed	1
2	Nu-fixed	Alpha-fixed	Mu-fixed	Mu-fixed	Mu-fixed	2
3	Qaz-fixed	Beta-fixed	Chi-fixed	Chi-fixed	Chi-fixed	3
4	Naz-fixed	Psi-fixed	Phi-fixed	Phi-fixed	Phi-fixed	4
5	X	X	Eta=Del/2	X	X	5
6	X	X	Mu=Nu/2	X	X	6

Fonte: Adaptado de (YOU, 1999).

Para cada modo de operação será necessário fornecer no mínimo 3 das 5 colunas disponíveis, e apenas um ângulo de cada coluna deve ser escolhido. Isso deve ser feito de forma que não se escolha mais de uma vez um ângulo de amostra que se repete nas colunas 3, 4, e 5. Portanto, caso o modo 21500 seja escolhido, significa que as restrições impostas serão: nu fixo, alfa = beta, e eta = $\frac{\text{delta}}{2}$, para o modo 20520 nu fixo, eta = $\frac{\text{delta}}{2}$, mu fixo, e assim por diante.

Cada modo de operação pode ser interessante para um tipo determinado de experimento. Por exemplo, quando o ângulo alfa representa o ângulo de incidência do feixe com relação a superfície da amostra, fixar ele em um ângulo baixo pode ser interessante para experimentos de difração em filmes finos. Pode-se também utilizar um modo de operação para emular um difratômetro de 4 círculos. As possibilidades de modos de operação são enormes, e devem ser escolhidas com base no que se pretende estudar.

4 Mapeamento do espaço recíproco

Para a análise dos dados gerados por um experimento de difração de raios X, utiliza-se a abordagem de plotá-los em gráficos. Dependendo do tipo de experimento realizado, ou do tipo de análise que se queira fazer, diferentes abordagens para visualização de dados devem ser utilizadas, podendo ser utilizados gráficos de uma, duas, ou três dimensões. A escolha do tipo de gráfico que será utilizado dependerá de um compromisso entre o que se procura sondar e o detector/técnica disponível. Nesse trabalho estamos interessados na reconstrução tridimensional do espaço recíproco, que é uma evolução do método mais tradicional de análise 2D, usando como base para isso a linguagem de programação Python.

Existem basicamente três tipos de detectores, sendo eles: pontual, linear, e de área. O detector pontual é, em geral, utilizado para gerar gráficos de uma dimensão, porém, não excluindo a possibilidade do mesmo de gerar gráficos 2D, ou até mesmo, a priori, 3D. Entretanto a quantidade de tempo seria bastante dispendiosa, podendo demorar varias horas para o mapeamento. O detector linear é comumente utilizado para gerar gráficos 2D de forma bastante eficiente, já que para isso basta “varrer” o espaço em apenas uma direção, gerando assim uma área de intensidades. Além de mapeamentos 2D ele pode fazer mapeamentos pontuais, ao selecionar uma região de interesse (roi⁷) de apenas um pixel, podendo ainda, apesar de algumas complicações, gerar gráficos 3D. Por fim o detector de área é capaz de gerar gráficos 3D de forma rápida, já que para isso basta varrer apenas uma direção, para produzir um volume de intensidades, de forma análoga ao detector linear, pode-se regular a roi de um detector de área a fim de emular um detector linear, ou mesmo um pontual.

4.1 Imagens digitais

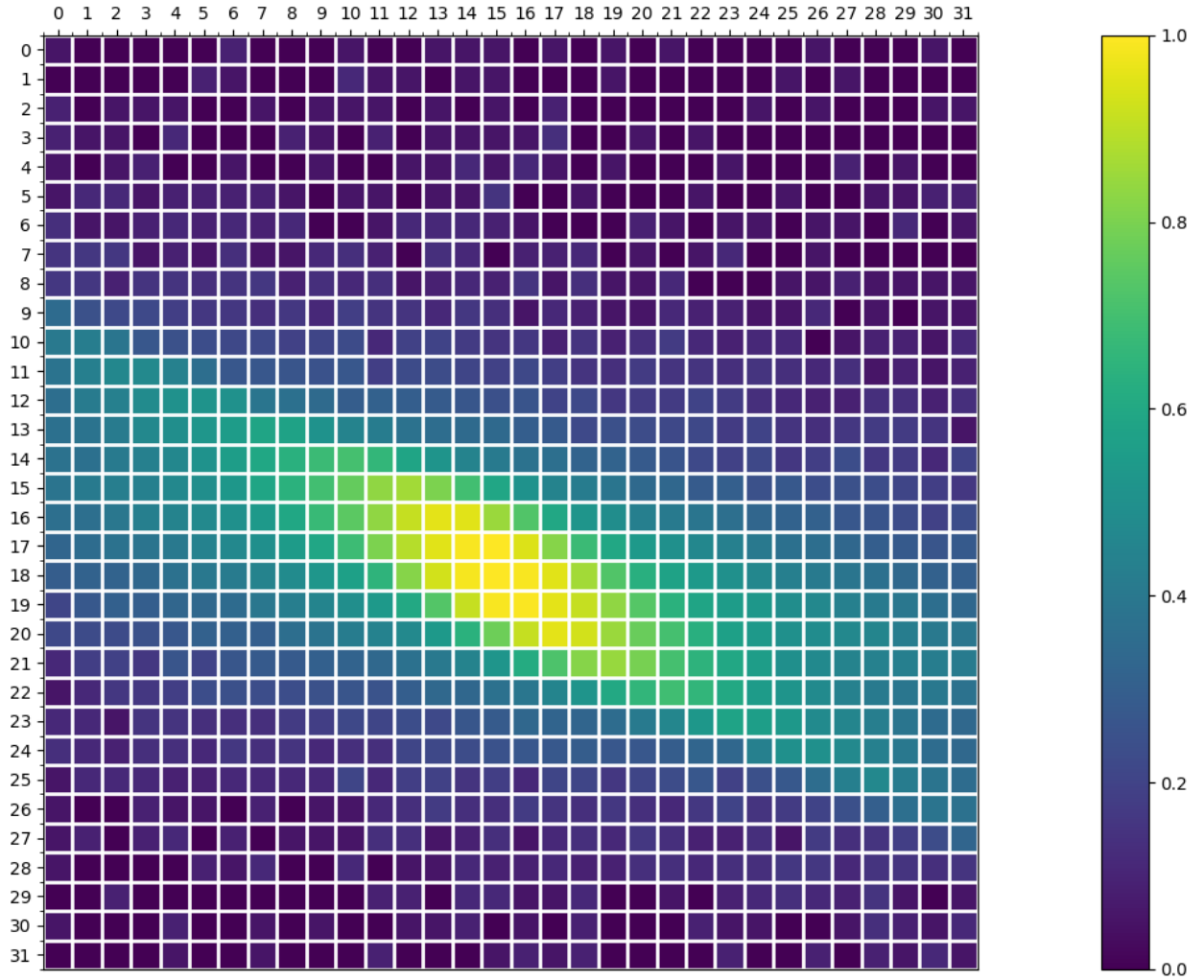
Uma imagem no “mundo real” pode ser entendida como uma função de duas variáveis, da forma $I(x, y)$, em que a amplitude $I(x, y)$ representa, por exemplo, o brilho ou intensidade relativa a posição (x, y) da imagem no mundo real. Em geral, a amplitude de uma imagem será um número real ou um inteiro, que resulta de um processo de quantização que converte um intervalo contínuo em um número discreto de níveis. Porém, em alguns casos envolvendo a contagem de fótons, como em detectores, a intensidade será intrinsecamente quantizada (YOUNG et al., 2004).

Podemos descrever uma imagem digital tomando um espaço $2D$ discreto, no qual, através de um processo comumente chamado de digitalização, a imagem $I(x, y)$ passa a ser representada por $I[m_i, n_i]$. Nesse processo a imagem bidimensional contínua $I(x, y)$ é dividida entre N linhas e M colunas, sendo agora um arranjo $N \times M$, em que a intersecção entre uma linha e uma coluna é chamado de pixel (YOUNG et al., 2004). O valor da intensidade é dado por $I[m_i, n_i]$, tal que $\{m_i = 0, 1, 2, \dots, M - 1\}$ e $\{n_i = 0, 1, 2, \dots, N - 1\}$. Na realidade, na maior parte dos casos, $I(x, y)$, que pode ser considerado como o sinal que incide em um detector 2D, é uma função de várias outras variáveis, como a profundidade (z), comprimento de onda (λ), e do tempo (t).

Na figura (4.1) pode-se ver uma imagem capturada por um detector de área, que possui 456×501 pixels, durante um experimento de difração de raios X. Nessa imagem, que possuía tamanho inicial de 456×501 , foi selecionada uma roi em que $240 \leq m_i < 272$ e $235 \leq n_i < 267$ gerando uma imagem com $N = M = 32$, em que o valor da amplitude de cada pixel $I[m_i, n_i]$ foi normalizada. A roi selecionada compreende um pico originado quando a condição de difração é satisfeita para um cristal de Aluminato do Lantânio LaAlO_3 (LAO) para a reflexão (005).

⁷Do inglês region of interest, consiste em selecionar uma área específica do detector.

Figura 4.1: Imagem de uma roi de um detector de área em que o pico de difração da reflexão (005) do LAO é mostrado.

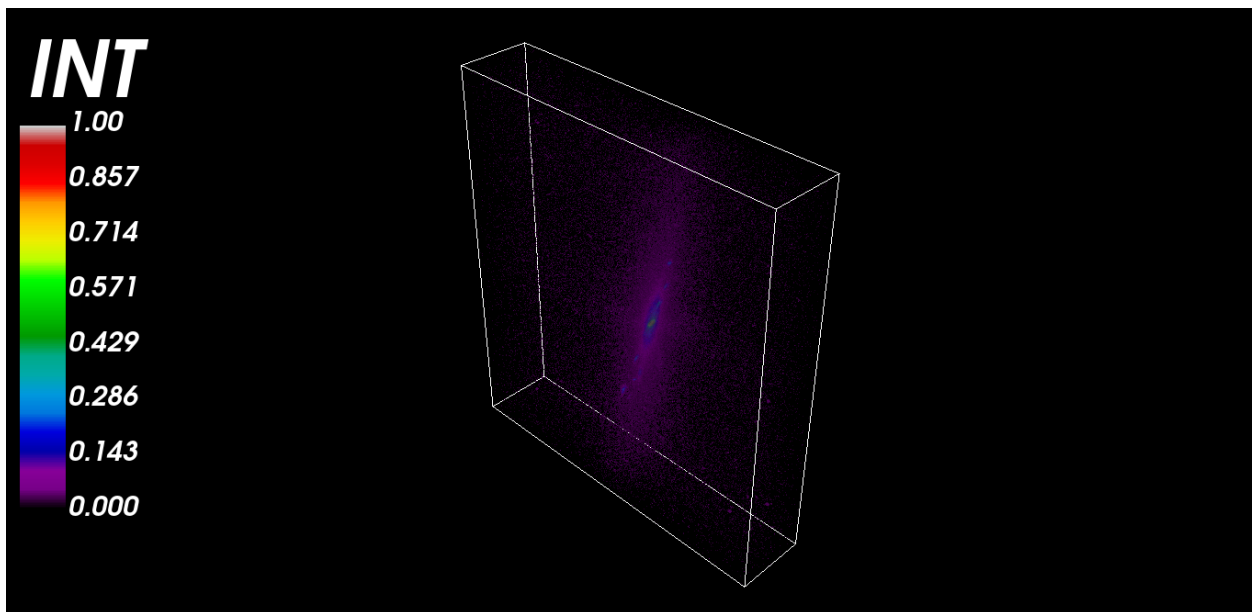


Fonte: O autor.

Como podemos ver na figura (4.1), uma “foto” de um detector de área tem a forma de um arranjo $N \times M$ bidimensional, que quando é importado em uma linguagem de programação como o Python se torna conveniente usar a abstração de tratá-lo como uma matriz. Durante um experimento usual de difração de raios X, varias fotos são tiradas pelo detector, uma em cada passo angular, portanto no final desse processo teremos L fotos disponíveis. Para processar e analisar essas L fotos é comum agrupá-las em uma matriz de matrizes, um objeto tridimensional da forma $L \times M \times N$, que poderia ser entendido em algo como “empilhar” as L fotos tiradas. O gráfico desse arranjo seria algo como mostrado na figura (4.2), em que foram empilhadas 95 fotos de 456×501 pixels. A terceira dimensão acrescentada ao arranjo pelo agrupamento das fotos define a matriz de intensidade tridimensional, dessa forma obtemos informações referentes a um determinado volume do espaço.

Analogamente ao detector de área, detectores lineares geram imagens da forma $1 \times M$, ou seja, temos os pixels dispostos em uma linha, portanto um arranjo unidimensional. Seria o equivalente a selecionar uma

Figura 4.2: Fotos de um detector de área empilhadas usando a biblioteca voltada para a visualização de dados *Mayavi*.



Fonte: O autor.

roi que se restringe a apenas uma linha de um detector de área. Logo, quando agruparmos várias imagens obtidas em um experimento por um detector linear, obteremos uma matriz da forma $L \times M$, o que significa varrer uma determinada área do espaço tridimensional. Para o detector pontual, que possui apenas um pixel, e o arranjo obtido é zero-dimensional 1×1 , o agrupamento de L medidas tem simplesmente a forma de L , i.e., varremos apenas uma direção do espaço.

4.2 Tipos de Plots

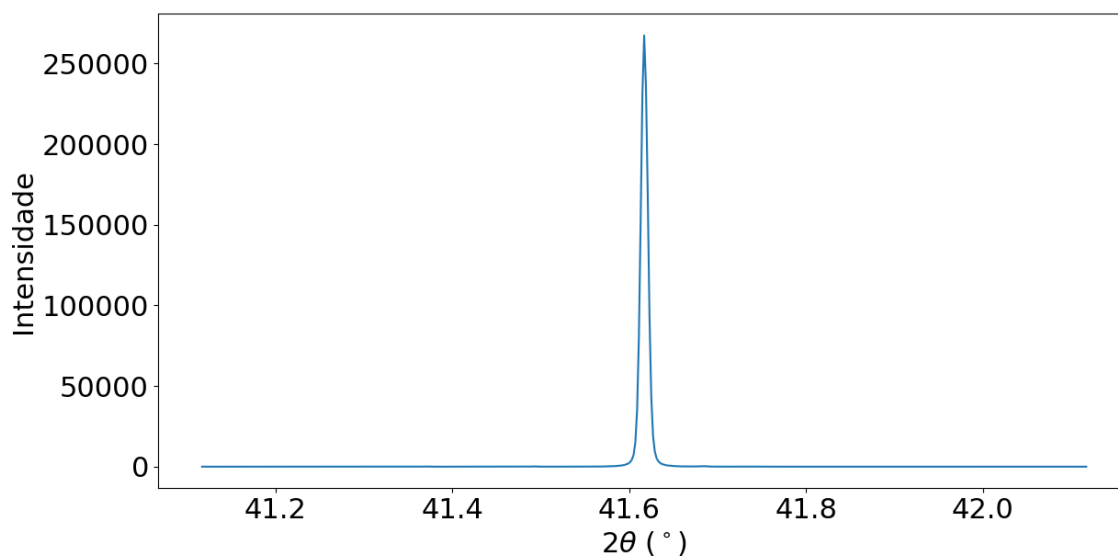
4.2.1 Plots 1D

Os plots de gráficos 1D são comumente feitos com detector pontual, sendo bastante corriqueiro na análise de dados de difratômetros de bancada, que, em geral, possuem uma geometria de difratômetro mais simples com apenas um eixo de amostra e um de detector. Existem também alguns difratômetros de bancada com 4 eixos (3S+1D) voltados para monocristais e filmes. Uma medida comum para gerar esse tipo de gráfico é a $\theta - 2\theta$, na qual o ângulo de detector varia o dobro do ângulo de incidência. Um gráfico obtido a partir desse tipo de técnica é mostrado na figura (4.3). Para esse plot é necessário apenas duas matrizes 1D, uma contendo os ângulos varridos em 2θ e outra com a intensidade associada a cada um dos pontos.

4.2.2 Plots 2D

Como citado anteriormente, gráficos 2D podem ser gerados com todos os tipos de detectores citados. O gráfico 2D é capaz de transmitir uma quantidade muito maior de informações, quando comparado a um gráfico de apenas uma dimensão. Nesse tipo de gráfico, a intensidade é plotada como valores escalares na forma de um mapa de cores, enquanto os eixos são descritos pelas componentes do vetor \mathbf{Q} . O gráfico da

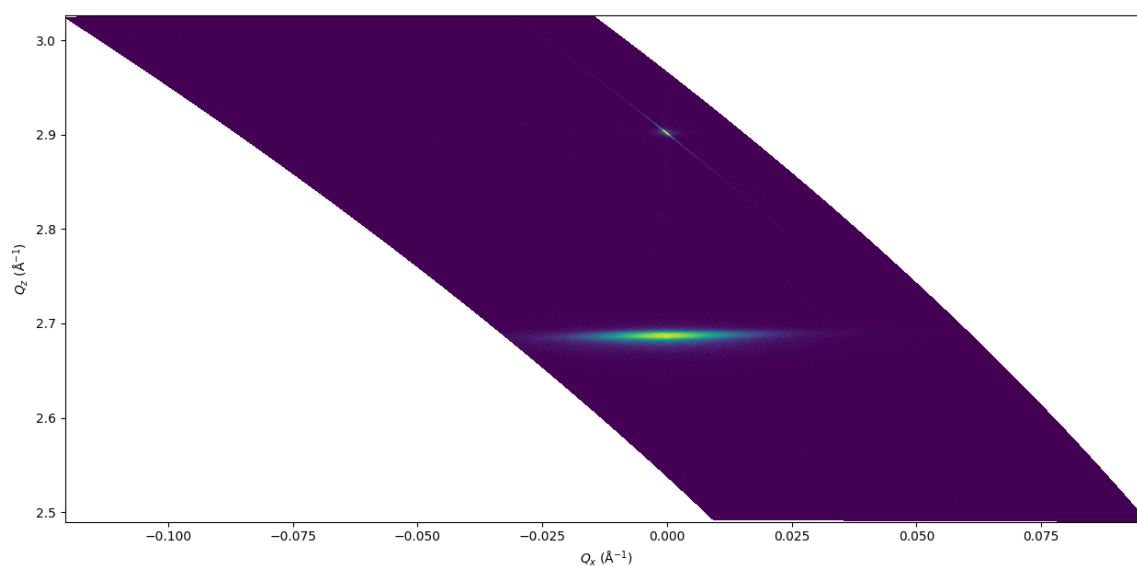
Figura 4.3: Gráfico 1D da difração de raios X de um monocristal de LAO.



Fonte: O autor.

figura (4.4), foi obtido a partir de um experimento de XRD, em um cristal bulk⁸ de LAO, utilizando-se um detector de área, os dados foram tratados para simular um detector linear. O gráfico foi gerado em Python, com o auxílio da biblioteca *matplotlib*, sendo necessário duas matrizes bidimensionais, correspondentes as componentes do vetor \mathbf{Q} , e uma outra matriz 2D contendo os dados das intensidades.

Figura 4.4: Gráfico 2D da difração de raios X de um cristal de LAO.



Fonte: O autor.

⁸Terminologia para descrever cristais maciços, inteiros.

Diferentemente do plot 1D, aqui foram utilizados componentes do vetor \mathbf{Q} e não diretamente o ângulo do difratômetro. Por esse motivo, no processo de tratamento de pixel para ângulo e posterior conversão de ângulo para espaço \mathbf{Q} , perde-se o *grid* igualmente espaçado do detector. Isso pode acarretar alguns problemas ao construir o gráfico, dependendo de como o algoritmo utilizado para realizar o plot lida com esse problema, e qual tipo de interpolação será feita para construir o gráfico. O algoritmo do *matplotlib* não apresenta problemas em processar esse tipo de dados, como pode-se ver na figura (4.4), na qual os dados são plotados sem nenhum tipo de tratamento prévio para correção do *grid*. Foi utilizado apenas um tratamento logarítmico para evidenciar a intensidade.

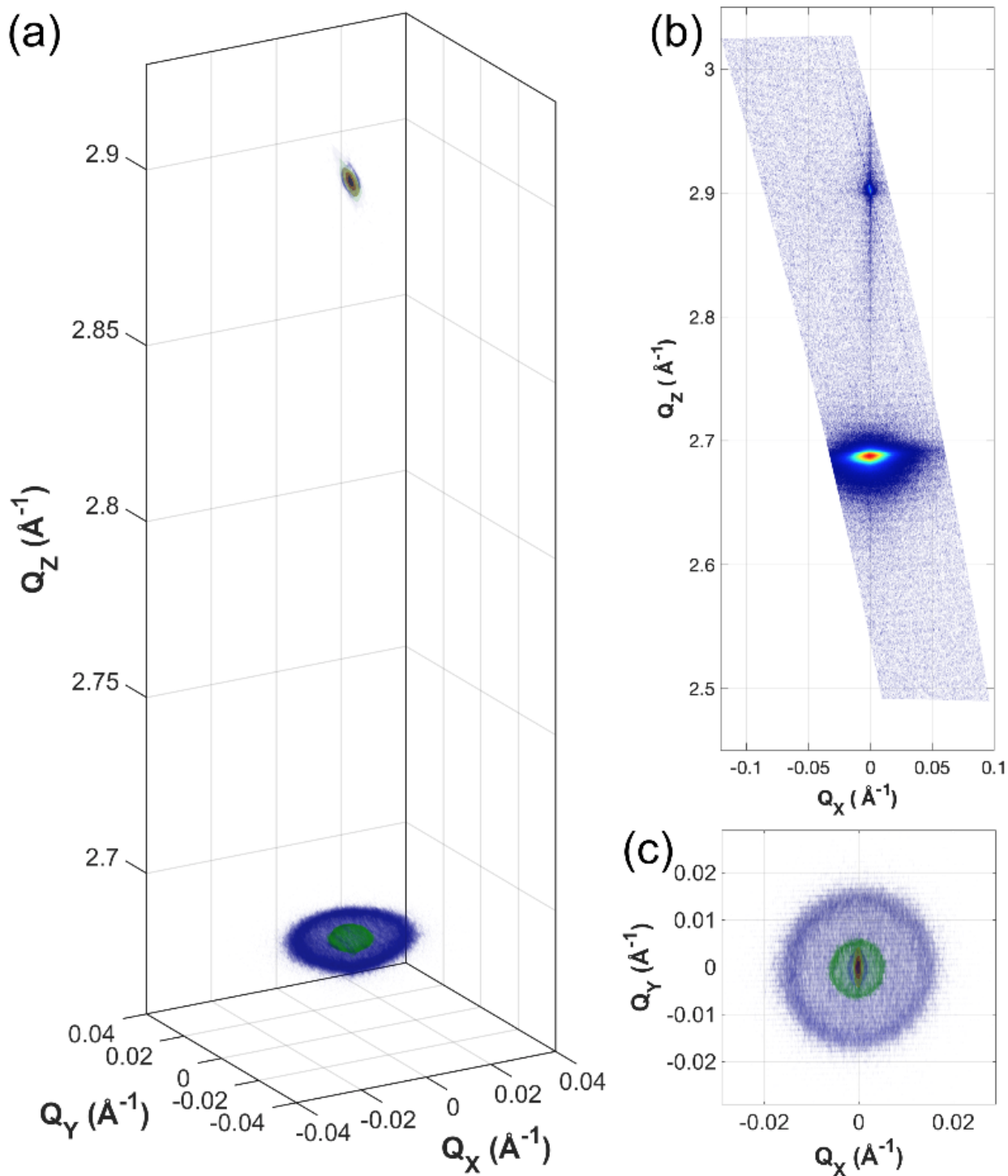
4.2.3 Plots 3D

De forma análoga à diferença da quantidade de informações do gráfico 1D para o 2D, os gráficos 3D apresentam maior quantidade de informação em comparação a gráficos 2D. Eles podem ser gerados por todos os tipos de detectores citados, porém, como citado anteriormente, é preferível a utilização de detectores de área na maioria dos casos, já que eles reduzem consideravelmente o tempo do experimento, quando se está interessado na contribuição da intensidade espalhada de raios X em todas as componentes Q_x , Q_y , e Q_z . Espera-se que com a mudança para o Sirius, o detector 2D seja o padrão, e que sua utilização não comprometa o tempo do experimento se comparado à detectores linear e pontual, como acontecia no UVX⁹.

Em contraste ao processo de empilhamento mostrado na figura (4.2), em que as imagens do detector foram empilhadas seguindo apenas a ordem de aquisição, nesse tipo de gráfico é necessário informar também a matriz de endereços, definidas em relação ao vetor de espalhamento \mathbf{Q} , para assim obter algo coerente e com significado físico. Nessa abordagem, as fotos tiradas pelo detector correspondem a intensidade relativa a uma determinada posição das componentes de \mathbf{Q} , e, por exemplo, o elemento (1, 1, 1) de cada uma das matrizes (Q_x , Q_y , e Q_z) são relacionados com o elemento (1, 1, 1) da matriz de intensidade, e assim sucessivamente, implicando que, necessariamente, as matrizes possuam o mesmo formato $L \times M \times N$. O plot 3D irá gerar uma imagem como mostrado na figura (4.5), que foi gerada pela função *isosurface* do MATLAB. Como se trata de 4 matrizes 3D, esse tipo de gráfico apresenta uma grande quantidade de pontos, que consomem grande quantidade de memória, necessitando de um processamento potente para ser gerado com rapidez.

⁹Fonte de luz síncrotron desativada no CNPEM que será substituída pelo Sirius.

Figura 4.5: Gráfico 3D de da difração de raios X de um filme de óxido de cobalto (Co_3O_4) em um substrato de safira (Al_2O_3) gerado em MATLAB. (a) Vista 3D. (b) Vista do plano $Q_x Q_z$. (c) Vista do plano $Q_x Q_y$.



Fonte: Guilherme Calligaris.

5 Metodologia

Com a mudança do UVX para o Sirius, o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron iniciou um movimento visando que o Python se torne a linguagem de programação padrão. Com a padronização linguagem todo tipo de implementação e integração entre as várias linhas de luz e grupos de computação se torna mais fácil. Portanto, o desenvolvimento de programas/scripts em Python se tornou bastante recorrente, além disso, alguns scripts e programas que não possuem mais suporte, ou eram escritos em linguagens obsoletas, tiveram demanda para que fossem atualizados e transferidos para linguagem Python.

Atualmente o controle do difratômetro da linha é realizado através do software chamado SPEC (SPEC, 1998). Se trata de um software bastante conhecido e muito bom no que se propõe a fazer, i.e., mover o difratômetro de forma a sondar o espaço recíproco ao fornecer diretamente posições de hkl . Porém, ele é *closed source*¹⁰, e por isso atualmente ele é um gargalo em qualquer tipo de integração que o envolva, dificultando o desenvolvimento de novas ferramentas e integrações. Usar o SPEC como ferramenta padrão para os próximos anos pode nos deixar presos a respeito de futuros desenvolvimentos. Logo, trazer o desenvolvimento de uma ferramenta como essa para o centro abre várias possibilidades, não apenas para novas integrações por parte dos grupos de computação, como a possibilidade de o usuário realizar o experimento e sair da linha com boa parte dos dados já tratados. Portanto o desenvolvimento de uma ferramenta similar ao SPEC é extremamente relevante, e a abordagem utilizada para dar início a essa tarefa desafiadora será descrita nessa seção.

A reconstrução tridimensional do espaço recíproco, que anteriormente era realizada em MATLAB, foi demandada para ser realizada em Python. E assim, trazendo esse desenvolvimento também em Python, torna qualquer integração necessária muito mais direta. Isso abre a possibilidades de realizar essa análise de dados, complexa e computacionalmente dispendiosa, a partir da infraestrutura e conhecimento do Sirius. O benefício para os usuários seria grande, já que a extração desse tipo de resultado da medida crua atualmente depende totalmente do usuário. Em vista disso também é apresentada a abordagem utilizada para fazer o processamento desses dados em Python.

5.1 Controle do difratômetro

A premissa principal pela qual se baseou o desenvolvimento do programa para futuramente suprir o SPEC, foi a de que a ferramenta deveria ser bastante similar a ele, para que a transição e a curva de aprendizado entre uma ferramenta e outra fosse a mais suave possível. Além disso, como o SPEC é um programa que roda direto no terminal, seria interessante manter essa abordagem, e claro, a ferramenta deve fazer os cálculos de forma eficiente e consistente.

Foi tomado como base para o programa uma biblioteca em Python chamada *xrayutilities* (KRIEGER; WINTERSBERGER; STANGL, 2013). Nela, além de uma grande quantidade de ferramentas já desenvolvidas para análise de dados de experimentos de XRD, existe uma rotina voltada para controle de difratômetros. Essa rotina faz o cálculo dos ângulos necessários para atingir um (hkl) através de um processo de minimização. Entretanto, ainda não existem muitas possibilidades como a de fazer restrição em pseudo-ângulos, sendo necessário implementar algo como os modos de operação descritos na seção (3.4). Na função de minimização é possível passar funções de restrição, assim, as equações para os cálculos de pseudo-ângulos desenvolvidas na seção (3.2), foram utilizadas. A partir disso foi possível desenvolver uma rotina que usa-se os modos de operação para fazer as restrições de forma mais conveniente.

¹⁰Programa em que o código fonte é suprimido.

Com auxílio do *xrayutilities* e outras bibliotecas comuns em Python, como *NumPy*, *SciPy*, *Argparse*, *matplotlib*, iniciou-se o desenvolvimento do programa.

A primeira abordagem foi desenvolver uma classe em Python, para que praticamente todas as funções relevantes fossem integradas, que pode ser entendido como o núcleo do programa. Após o núcleo estar consistente, buscou-se por maneiras de fazer a integração com o terminal do Linux, e assim foi criada, com auxílio da biblioteca *Argparse*, uma camada para fazer a comunicação com o usuário via terminal. Para o desenvolvimento dessa camada houve a integração do código em Python com a linguagem Bash Shell Scripting¹¹, para viabilizar o uso do programa no terminal. O programa desenvolvido recebeu o nome de Diffractometer Angles Finder (DAF). Por fim, foram realizados testes comparando os resultados do DAF com o SPEC, para checar a consistência do DAF.

5.2 Reconstrução tridimensional do espaço recíproco em Python

Similarmente ao desenvolvimento do DAF, a biblioteca *xrayutilities* também foi utilizada para a reconstrução tridimensional do espaço recíproco. A partir da rotina já implementada para detectores de área, que converte ângulos reais do difratômetro de 6 círculos para componentes do vetor \mathbf{Q} , foi possível obter as matrizes de endereço necessárias para fazer o plot. A matriz de intensidades foi obtida a partir das fotos tiradas pelo detector durante o experimento que foram tratadas com o *NumPy*. Para realizar o tratamento prévio de dados antes de realizar o plot, utilizou-se as bibliotecas *NumPy* e *xrayutilities*, enquanto para realizar o plot foi usado as bibliotecas *Plotly* e *Mayavi*.

¹¹Linguagem de programação base para sistemas Unix/Linux.

6 Resultados e Discussão

6.1 *Diffraction Angles Finder* (DAF)

DAF é um programa feito majoritariamente em Python que basicamente tem a função de controlar o difratômetro de 6 círculos (4S+2D) presente na linha EMA. Ele é feito a partir de bibliotecas em Python, a principal sendo a *xrayutilities*, e que roda diretamente no terminal de sistemas Linux/Unix. Nele, além de informações cristalográficas e informações referentes ao experimento, pode ser passada determinada coordenada no espaço recíproco em função de (hkl) que se queira sondar, e o cálculo dos ângulos do difratômetro necessários para atingir essa reflexão serão feitos. Além de possuir várias outras funções, o DAF também é compatível com scripts de usuários “macros” que podem automatizar processos e otimizar o tempo de uso da linha.

Apesar do cerne do DAF ser desenvolvido em Python, parte considerável do código é feito em Bash Shell Scripting. Isso foi feito visando que o terminal do Linux fosse a interface de comunicação entre o DAF e o usuário. Dessa forma qualquer integração com os sistemas do grupo SOL¹² do Sirius, que em geral podem ser chamadas via terminal, se torna trivial. A decisão por uma interface de linha de comandos foi priorizada em detrimento do grande volume e frequência de inputs que devem ser passados, o que poderia ser bastante dispendioso em uma interface gráfica, embora exista a possibilidade do controle por uma ferramenta via GUI¹³, que será discutida mais adiante.

Nele é utilizado a abordagem de modos de operação para controlar as restrições feitas aos graus de liberdade do difratômetro, descrito na seção (3.4). No momento, todos os cálculos referentes ao espaço \mathbf{Q} são feitas através de uma função de minimização do *SciPy*, chamada através do *xrayutilities*. Para realizar a minimização calcula-se o vetor \mathbf{Q} de referência para um (hkl) solicitado, e através de uma função que leva em consideração todos os ângulos reais do difratômetro, calcula-se o vetor \mathbf{Q} , que deve ser minimizado em relação ao vetor de referência previamente calculado.

Atualmente o DAF possui um total de 15 funções que podem ser chamadas pelo terminal, e funcionam através de uma rotina interativa. Antes de realizar os cálculos deve-se fornecer informações sobre a amostra e o experimento, bem como configurar o modo de operação, os limites de rotação de motores disponíveis, setar o valor em que os ângulos restringidos devem ficar, calcular a matriz U , etc.. Após todas as configurações iniciais serem feitas, é possível se mover pelo espaço recíproco. Já existem algumas inovações, como é o caso da função *daf.rmap*, que permite o usuário, auxiliado por uma interface gráfica do espaço recíproco, clicar em um (hkl) e calcular os ângulos necessários para alcançá-lo. As funções do DAF que serão discutidas em maior detalhe, podem ser vistas a seguir

`$daf.`

<code>daf.amv</code>	<code>daf.cons</code>	<code>daf.init</code>	<code>daf.mode</code>	<code>daf.reset</code>	<code>daf.scan</code>	<code>daf.status</code>	<code>daf.wh</code>
<code>daf.bounds</code>	<code>daf.expt</code>	<code>daf.macro</code>	<code>daf.mv</code>	<code>daf.rmap</code>	<code>daf.setup</code>	<code>daf.ub</code>	

É importante ressaltar que no momento o DAF está rodando de maneira totalmente simulada, e testes estão sendo feitos para entender o quão consistente são seus resultados e operação. Toda sua utilização está documentado para usuários através da opção `-h` ou `-help` que pode ser passada a todas as funções, auxiliando os usuários a utilizá-las. A ajuda dispostas no terminal foi feita com a intenção de ser bastante semelhante com as apresentadas pelos comandos nativos do shell¹⁴, todas possuem uma estrutura bastante

¹²Software de Operação das Linhas de Luz.

¹³Do inglês Graphical User Interface.

¹⁴Programa que expõe os serviços de um sistema operacional para um usuário ou outros programas. O nome shell é devido ao fato de ele ser a camada mais externa em volta do sistema operacional.

similar, da forma:

```
$daf.expt -h
usage: daf.expt [-h] [-m samp] [-p a b c  $\alpha$   $\beta$   $\gamma$ ] [-i x y z] [-n x y z]
               [-r x y z] [-s or] [-e en]
```

Describe the experiment inputs

optional arguments:

```
-h, --help            show this help message and exit
-m samp, --Material samp
                        Sets the material that is going to be used in the
                        experiment
-p a b c  $\alpha$   $\beta$   $\gamma$  , --Lattice_parameters a b c  $\alpha$   $\beta$   $\gamma$ 
                        Sets lattice parameters, must be passed if defining a
                        new material
-i x y z, --IDir x y z
                        Sets the reflection paralel to the incident beam
-n x y z, --NDir x y z
                        Sets the reflection perpendicular to the incident beam
-r x y z, --RDir x y z
                        Sets the reference vector
-s or, --Sampleor or  Sets the sample orientation at Phi axis
-e en, --Energy en     Sets the energy of the experiment (KeV), wavelength
                        can also be given (Å)
```

Eg:

```
daf.expt --Material Si --Energy 8000
daf.expt -m Si -e 8000
daf.expt -s x+
daf.expt -i 1 0 0 -n 0 1 0
```

6.1.1 Definição dos parâmetros básicos

Para iniciar o DAF deve-se ir em um diretório em que se queira que os dados gerados fiquem, e utilizar a função *daf.init*, que tem simplesmente a função de gerar os arquivos necessários para usar o DAF no diretório atual do usuário, no momento a única opção disponível é a -6c que faz referência a um difratômetro de 6-círculos.

```
$daf.init -6c
```

Para definir a energia, amostra, sistemas de referência da amostra, utiliza-se a função *daf.expt*. Nela podemos usar uma amostra predefinida no sistema, ou ainda definir uma nova amostra a partir dos parâmetros de rede. Os comandos necessários são da forma:

```
$daf.expt -e 1 -m Si -i 1 0 0 -n 0 0 1
```

```
$daf.expt -e 8000 -m meu_Si -p 5.431 5.431 5.431 90 90 90
```

em que no primeiro caso a energia foi definida através do comprimento de onda de 1Å, foi escolhido o material predefinido silício, sendo informado que a direção [100] está ao longo do feixe e a direção [001] está perpendicular ao feixe. Já no segundo caso, definiu-se um novo material “meu_Si” a partir do parâmetros de rede, e a energia foi definida em 8000 eV.

O modo de operação, isto é, as restrições nos graus extras de liberdade, são feitos com base na tabela (1), na qual deve ser seguido as recomendações descritas na seção (3.4) para passar ao programa. O modo é passado através do comando *daf.mode*, como segue:

```
$daf.mode 215
```

assim foi selecionado o modo 215, que significa nu fixo, alfa = beta, e $\eta = \frac{\delta}{2}$.

A seguir é interessante definir os limites angulares pelos quais os motores podem se mover, já que cada experimento pode ter limites diferentes, devido, por exemplo, a ambientes de amostra que podem limitar bastante o range dos motores. Existe um limite padrão pré-definido baseado nos limites básicos do difratômetro, mostrados a seguir pela função *daf.bounds* com a opção -l.

```
$daf.bounds -l
```

```
Mu    =    [-20.0, 160.0]
Eta    =    [-20.0, 160.0]
Chi    =    [-5.0, 95.0]
Phi    =    [-400.0, 400.0]
Nu     =    [-20.0, 160.0]
Del    =    [-20.0, 160.0]
```

Que podem ser manipulados através da mesma função *daf.bounds*, da forma:

```
$daf.bounds -d 45 135 -c -50 50 -l
```

```
Mu    =    [-20.0, 160.0]
Eta    =    [-20.0, 160.0]
Chi    =    [-50.0, 50.0]
Phi    =    [-400.0, 400.0]
Nu     =    [-20.0, 160.0]
Del    =    [45.0, 135.0]
```

em que o eixo do delta foi restringido de 45 a 135 graus e o círculo do chi de -50 a 50 graus.

Para fixar os ângulos ou pseudo-ângulos restringidos através do modo de operação em algum ângulo específico, utiliza-se a função *daf.cons*. Por padrão o DAF fixa o ângulo ou pseudo-ângulo restringido pelo modo de operação em 0 graus, porém, muitas vezes é de interesse fixar esses ângulos em valores diferente de 0, que pode ser feito da seguinte maneira:

```
$daf.cons -a 3 -n 30 -q 90 -l
```

```
Alpha =    3.0
Beta  =    0.0
Psi   =    0.0
Qaz   =    90.0
Naz   =    0.0
Omega =    0.0

Mu    =    0.0
Eta   =    0.0
Chi   =    0.0
Phi   =    0.0
Nu    =    30.0
Del   =    0.0
```

no qual alfa foi fixado em 3°, nu em 30°, e qaz em 90°, enquanto os demais permaneceram no padrão, i.e, 0°. É importante ressaltar que as restrições impostas por essa função só serão aplicadas se o modo de operação atual, de fato, restringir o ângulo/pseudo-ângulo em questão.

Por fim pode ser útil calcular a matriz de orientação \mathbf{U} , visto que é inviável orientar os vetores da rede do cristal com o sistema de coordenadas do laboratório no momento da montagem da amostra no difratômetro. Lembrando que as larguras de picos de difração de monocristais podem chegar a milésimos de grau. É esse o nível de alinhamento/precisão necessária na movimentação. Portanto, calcular a matriz \mathbf{U} antes de começar a movimentação do difratômetro é indispensável, caso contrário os erros de desalinhamento podem ser muito grandes. A matriz de orientação é calculado pelo DAF através da implementação dos cálculos mostrados na seção (3.3), podendo ser calculada através de duas ou três reflexões pela função *daf.ub*, como mostrado na sequência:

```
$daf.ub -r1 1 0 0 0 5.28232 0 2 0 10.5647
$daf.ub -r2 0 1 0 0 5.28232 2 92 0 10.5647
$daf.ub -c2
$daf.ub -s
```

$$\mathbf{U} = \begin{vmatrix} 0.99939 & -0.03488 & 0.00122 \\ 0.03490 & 0.99878 & -0.03488 \\ 0.00000 & 0.03490 & 0.99939 \end{vmatrix}$$

$$\mathbf{UB} = \begin{vmatrix} 1.15620 & -0.04035 & 0.00141 \\ 0.04037 & 1.15549 & -0.04035 \\ 0.00000 & 0.04038 & 1.15620 \end{vmatrix}$$

Nesse caso utilizou-se a abordagem de calcular para duas reflexões. O resultado foi obtido, para o silício, a partir das reflexões (100) e (010) e seus respectivos ângulos. Vemos que a matriz \mathbf{U} está informando que o cristal está levemente desalinhado, pois existem componentes fora da diagonal principal, e caso não houvesse desalinhamento, resultaria na matriz identidade. Calculando agora para 3 reflexões temos:

```
$daf.ub -r1 1 0 0 0 5.28232 0 2 0 10.5647
$daf.ub -r2 0 1 0 0 5.28232 2 92 0 10.5647
$daf.ub -r3 0 0 1 0 5.28232 92 92 0 10.5647
$daf.ub -c3
$daf.ub -s -p
```

$$\mathbf{U} = \begin{vmatrix} 0.99939 & -0.03488 & 0.00122 \\ 0.03490 & 0.99878 & -0.03488 \\ 0.00000 & 0.03490 & 0.99939 \end{vmatrix}$$

$$\mathbf{UB} = \begin{vmatrix} 1.15620 & -0.04035 & 0.00141 \\ 0.04037 & 1.15550 & -0.04035 \\ 0.00000 & 0.04038 & 1.15620 \end{vmatrix}$$

$$\begin{aligned} a &= 5.43101 \\ b &= 5.43101 \\ c &= 5.43101 \\ \alpha &= 90.00000 \\ \beta &= 90.00003 \\ \gamma &= 90.00000 \end{aligned}$$

Para esse caso as reflexões (100), (010), (001) e seus respectivos ângulos foram utilizadas. Ve-se que os resultados são idênticos aos obtidos a partir de duas reflexões, com o diferencial de que foi possível calcular também os parâmetros de rede do silício, que se assemelham bastante comparado com a literatura. Caso se tenha a intenção de definir um novo material a partir do modo *daf.expt*, pode-se usar esse cálculo para obter os parâmetros de rede, que já está integrado a definição do material pela função *daf.expt*, sendo necessário apenas a definição de um nome para o material.

Após todas essas configurações pode ser de interesse do usuário ter uma visão geral de como o experimento está definido no DAF, e com isso verificar se algum erro de definição ou mesmo de digitação ocorreu. Para isso basta usar a função *daf.status* com o parâmetro -a, para que todas as informações definidas até aqui possam ser vistas. A saída desse comando resulta em:

```
$daf.status -a
```

	MODE	nu_fix	--	$\eta = \delta/2$	mu_fix	--
	20520	30.0	--	--	0.0	--

	Material	WaveLength (Å)	Energy (keV)	Incidence Dir	Normal Dir	Reference Dir
	Si	1.00000	12.39842	0.0 1.0 0.0	0.0 0.0 1.0	0.0 0.0 1.0

U	=	<table border="0"> <tr> <td> </td> <td>0.99939</td> <td>-0.03488</td> <td>0.00122</td> <td> </td> </tr> <tr> <td> </td> <td>0.03490</td> <td>0.99878</td> <td>-0.03488</td> <td> </td> </tr> <tr> <td> </td> <td>0.00000</td> <td>0.03490</td> <td>0.99939</td> <td> </td> </tr> </table>		0.99939	-0.03488	0.00122			0.03490	0.99878	-0.03488			0.00000	0.03490	0.99939	
	0.99939	-0.03488	0.00122														
	0.03490	0.99878	-0.03488														
	0.00000	0.03490	0.99939														

UB	=	<table border="0"> <tr> <td> </td> <td>1.15620</td> <td>-0.04035</td> <td>0.00141</td> <td> </td> </tr> <tr> <td> </td> <td>0.04037</td> <td>1.15549</td> <td>-0.04035</td> <td> </td> </tr> <tr> <td> </td> <td>0.00000</td> <td>0.04038</td> <td>1.15620</td> <td> </td> </tr> </table>		1.15620	-0.04035	0.00141			0.04037	1.15549	-0.04035			0.00000	0.04038	1.15620	
	1.15620	-0.04035	0.00141														
	0.04037	1.15549	-0.04035														
	0.00000	0.04038	1.15620														

Mu	=	[-20.0, 160.0]
Eta	=	[-20.0, 160.0]
Chi	=	[-50.0, 50.0]
Phi	=	[-400.0, 400.0]
Nu	=	[-20.0, 160.0]
Del	=	[45.0, 135.0]

6.1.2 Movimentação

Com todas as configurações iniciais do experimento definidas, pode-se começar a movimentação do difratômetro a fim de sondar regiões de interesse do espaço recíproco. Sempre que um novo experimento é iniciado no DAF ele parte com todos os motores em 0 graus. O programa possui basicamente três formas para movimentar os círculos do difratômetro, sendo elas performadas pelas funções *daf.amv*, *daf.mv*, *daf.rmap*.

O jeito mais simples pelo qual se pode mover o difratômetro é mover diretamente os ângulos, sem estabelecer ou satisfazer qualquer tipo de relação, ou seja, simplesmente solicitar que determinado ângulo real do difratômetro gire um número de graus. Isso é feito através da função *daf.amv* que permite navegar no espaço recíproco de uma maneira mais livre. É comum utilizar nesse caso o comando *daf.wh*, que tem a função de dizer como está a orientação atual do experimento no espaço recíproco, informando também como os ângulos e pseudo-ângulos se encontram no momento. Um exemplo desses comandos é mostrado a seguir:

```
$daf.amv -d 30 -e 15
$daf.wh
```

```
HKL now = 1.81398 0.00000 0.00000
```

```
Alpha = 0.00000
Beta = -0.00000
Psi = 90.00000
Tau = 90.00000
Qaz = 90.00000
Naz = -0.00000
Omega = 0.00000
```

```
Mu = 0.00000
Eta = 15.00000
Chi = 0.00000
Phi = 0.00000
Nu = 0.00000
Del = 30.00000
```

Nesse caso foi solicitado que o eixo do delta fosse para a posição 30° e o eixo do eta fosse para a posição 15° , atingindo a posição em termos de (hkl) para o silício da forma $h = 1.81398$, $k = 0$, e $l = 0$, como visto na saída do comando. Essa forma de movimentação é mais rudimentar comparada com as demais, mas possui sua utilidade dependendo do que se queira fazer.

A outra maneira de mover o difratômetro é a mais conhecida. A abordagem consiste em mover o difratômetro fornecendo como input diretamente a posição do espaço recíproco que se queira sondar, assim podemos ir diretamente para uma posição em (hkl) , levando em consideração, é claro, o modo de operação selecionado. A função responsável por performar essa movimentação é a *daf.mv*, que pode ser vista a seguir:

```
$daf.mv 1 1 1 -v
```

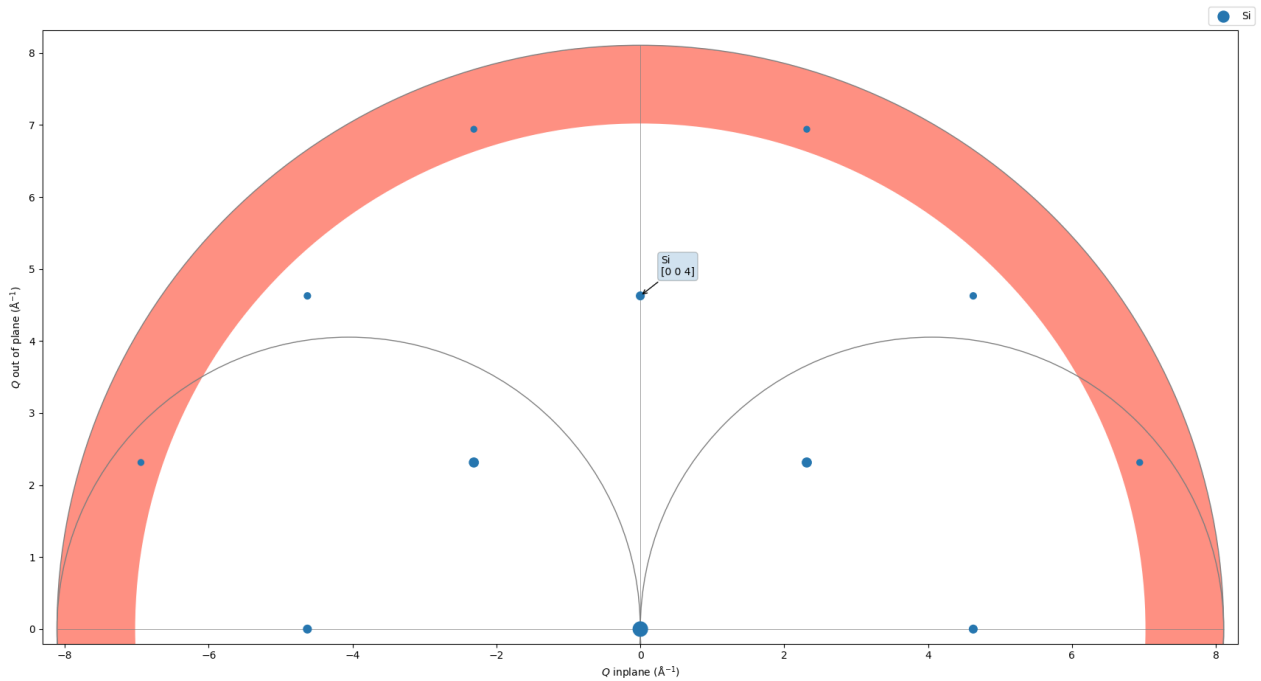
MODE	nu_fix	$\alpha = \beta$	$\eta = \delta/2$	--	--	Error
21500	0.00000	--	--	--	--	1.85e-07
H	K	L	Ref vector	Energy (keV)	WL (Å)	Sample
1.00000	1.00000	1.00000	0.0 0.0 1.0	12.39842	1.00000	Si
Qx	Qy	Qz	Q	Exp 2θ	Dhkl	FHKL (Base)
1.15690	1.15690	1.15690	2.00381	18.35093	3.13561	60.43181
Alpha	Beta	Psi	Tau	Qaz	Naz	Omega
5.28232	5.28233	90.00000	54.73563	90.00000	34.91732	0.00000
Del	Eta	Chi	Phi	Nu	Mu	--
18.35093	9.17547	35.26439	44.99999	0.00000	-0.00000	--

Na primeira linha vemos o modo de operação em que o cálculo foi feito, nesse caso, 21500 além do valor do erro associado a minimização de $1.85 \cdot 10^{-7}$. Na segunda e terceira linha, além de algumas informações do experimento, vemos o (hkl) calculado. Por fim, nas últimas 2 linhas estão os ângulo e pseudo-ângulos calculados pela minimização, e fica claro que o modo foi satisfeito adequadamente, já que $\alpha = \beta$, $\nu = 0$, e $\eta = \frac{\delta}{2}$, e basicamente para atingirmos o $(hkl) = (111)$, satisfazendo as condições impostas, basta mover o ângulos reais do difratômetros para as posições calculadas.

A última maneira pela qual se pode mover o difratômetro é uma inovação do DAF. Com o auxílio de uma interface gráfica de um plano do espaço recíproco, pode-se clicar em um (hkl) que se queira investigar, e

o DAF calculará os ângulos necessários para atingir o (hkl) solicitado. Porém, o diferencial dessa ferramenta reside na possibilidade de visualizar como o espaço recíproco esta disposto, além da informação de quais reflexões podem ser atingidas com as configurações atuais, já que dependendo da energia em que se realiza o experimento, as reflexões acessíveis podem variar, já que o vetor \mathbf{Q} depende da energia. Não somente a energia pode limitar o experimento, dependendo da maneira como ν e δ estão restringidos, o valor mínimo e máximo do 2θ alcançado, que é definido por esses dois ângulos, pode variar, culminando novamente na restrição das regiões acessíveis. A função responsável por isso é *daf.rmap*, e a interface gráfica gerado é mostrada na figura (6.1).

Figura 6.1: Interface gráfica gerado pelo comando *daf.rmap*. Nela, pode-se clicar em qualquer um dos hkl disponíveis para realizar o cálculo dos ângulos necessários para atingir aquela reflexão.



Fonte: O autor.

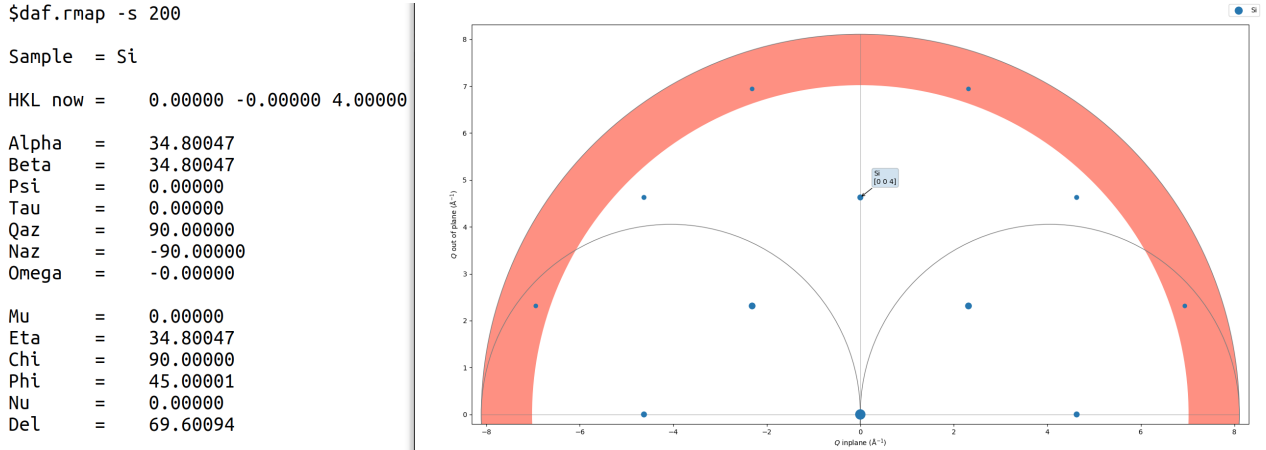
Nessa imagem que representa um plano no espaço recíproco, delimitado pelos vetores $(0, 1, 0)$ no eixo das abscissas e $(0, 0, 1)$ no eixo das ordenadas, podemos ver a disposição das reflexões do silício que estão disponíveis nessa fatia do espaço, são poucas devido a grande simetria da amostra, levando a diversas extinções¹⁵. Ao se clicar em uma das reflexões como a reflexão mostrada (004) , será calculado os ângulos necessários para alcançá-la, e a função *daf.wh* será chamada para mostrar no terminal o resultado do cálculo como visto na figura (6.2). O cálculo realizado pelo *daf.rmap*, também segue o modo de operação definido, nesse caso $\alpha = \beta$, $\nu = 0$, e $\eta = \frac{\delta}{2}$.

As reflexões que estão na região sombreada são inacessíveis, pois para esse caso, δ é o único ângulo de detector livre, já que ν está restringido em 0° , e δ teve seus limites restringidos a $[-20^\circ, 120^\circ]$. Dessa forma o alcance máximo de 2θ também fica restringido até 120° , isso pode ocorrer na prática pela restrição imposta ao difratômetro devido ao ambiente de amostra. A saída para acessar as reflexões na zona vermelha seria aumentar a energia do feixe incidente de raios X, resultando na compressão do espaço recíproco. O exemplo da figura (6.1) foi feito na energia de 8keV, em comparação, a figura (6.3) foi gerada

¹⁵O fator de estrutura se anula devido a simetria, de forma que a intensidade referente aquela reflexão também se anula.

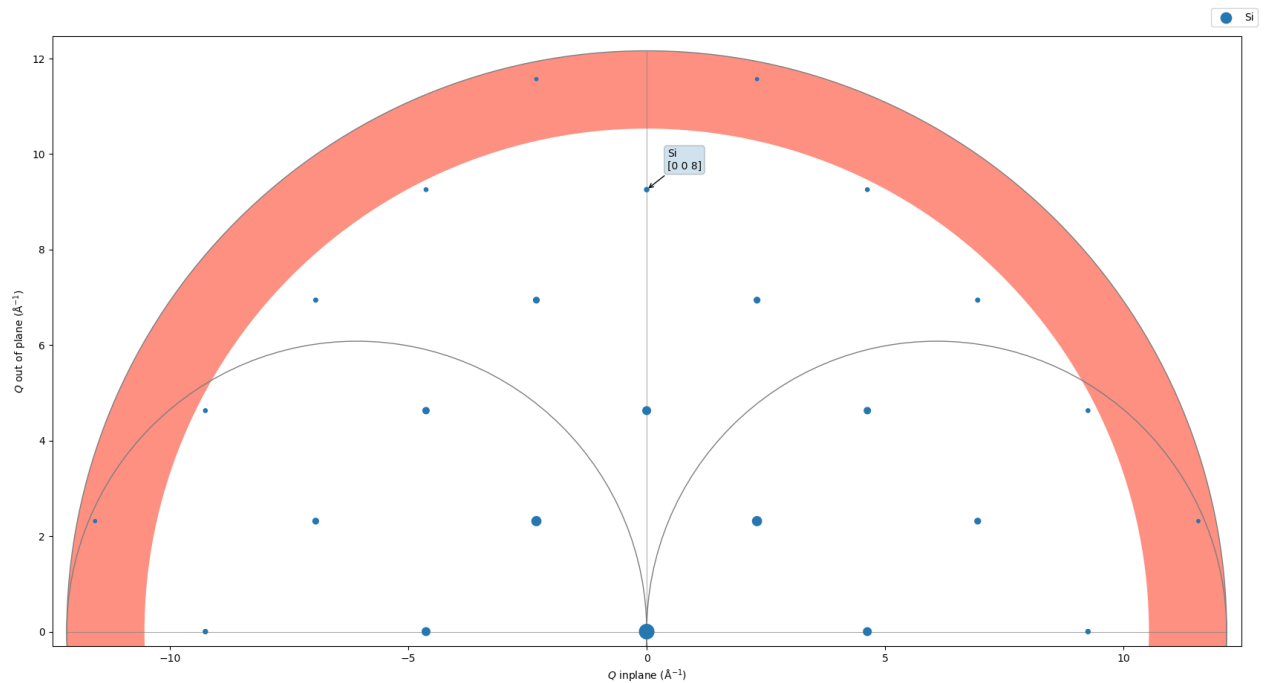
mantendo-se todos os parâmetros constantes, exceto a energia que foi aumentada para 12keV. Outras opções do *daf.rmap* é a capacidade de definir planos do espaço em qualquer direção, passando como parâmetro dois vetores linearmente independentes.

Figura 6.2: Cálculo gerado ao clicar em um *hkl* na interface gráfica da função *daf.rmap*.



Fonte: O autor.

Figura 6.3: Interface gráfica da função *daf.rmap* gerada para energia em 12 keV.



Fonte: O autor.

Além dessas opções de movimentação, existe uma outra voltada para de fato realizar um experimento, na qual se varre determinada região do espaço recíproco. Nela podemos fornecer um valor inicial e final de *hkl* pelo qual se quer mover, selecionando também o número de pontos que se quer nesse procedimento. A função para realizar essa tarefa se chama *daf.scan*, e possui como saída um arquivo csv¹⁶ com os dados de

¹⁶Do inglês comma separated values, refere-se a um arquivo em que as colunas de uma tabela são separadas por virgula.

	Mu	Eta	Chi	Phi	Nu	Del	...	tau	psi	beta	omega	11/11 [00:01<00:00, 10.71it/s]	HKL Calc	Error
0	-0.0000	8.2512	35.2644	45.0000	0.0000	16.5023	...	54.7356	90.0000	4.7528	-0.0000	[0.9000, 0.9000, 0.9000]	2.36e-08	
1	-0.0000	8.4358	35.2644	45.0000	0.0000	16.8717	...	54.7356	90.0000	4.8587	-0.0000	[0.9200, 0.9200, 0.9200]	7.88e-07	
2	-0.0000	8.6206	35.2644	45.0000	0.0000	17.2412	...	54.7356	90.0000	4.9646	0.0000	[0.9400, 0.9400, 0.9400]	3.65e-07	
3	-0.0000	8.8055	35.2644	45.0000	0.0000	17.6109	...	54.7356	90.0000	5.0705	-0.0000	[0.9600, 0.9600, 0.9600]	1.93e-07	
4	-0.0000	8.9904	35.2644	45.0000	0.0000	17.9808	...	54.7356	90.0000	5.1764	-0.0000	[0.9800, 0.9800, 0.9800]	2.44e-08	
5	-0.0000	9.1755	35.2644	45.0000	0.0000	18.3509	...	54.7356	90.0000	5.2823	-0.0000	[1.0000, 1.0000, 1.0000]	1.21e-08	
6	-0.0000	9.3606	35.2644	45.0000	0.0000	18.7212	...	54.7356	90.0000	5.3883	0.0000	[1.0200, 1.0200, 1.0200]	4.28e-08	
7	-0.0000	9.5459	35.2644	45.0000	0.0000	19.0917	...	54.7356	90.0000	5.4943	-0.0000	[1.0400, 1.0400, 1.0400]	8.27e-08	
8	-0.0000	9.7312	35.2644	45.0000	0.0000	19.4624	...	54.7356	90.0000	5.6002	0.0000	[1.0600, 1.0600, 1.0600]	2.48e-07	
9	-0.0000	9.9166	35.2644	45.0000	0.0000	19.8333	...	54.7356	90.0000	5.7063	-0.0000	[1.0800, 1.0800, 1.0800]	1.27e-07	
10	-0.0000	10.1022	35.2644	45.0000	0.0000	20.2044	...	54.7356	90.0000	5.8123	0.0000	[1.1000, 1.1000, 1.1000]	9.34e-07	

6.1.3 Utilitários

Para redefinir todas as definições para o padrão basta usar o seguinte comando:

Caso o usuário tenha encontrado alguma configuração de seu interesse, de modo, energia, motores etc. ele poderá salva-la como um ambiente. Possuindo a opção de criar, excluir e mudar de ambiente, facilitando bastante o processo. O comando para isso se chama *daf.setup*, e pode ser usado das seguintes formas:

Passando o parâmetro -s e o nome do ambiente, nesse caso “env_2.0”, um novo ambiente com esse nome será criado, caso não seja fornecido um nome, passando somente o parâmetro, a informação será salva no ambiente atual. Pode-se também mover-se livremente entre os ambientes predefinidos ou excluí-los caso se queira. O comando para listar os ambientes disponíveis também irá informar em qual ambiente o usuário está atualmente, da seguinte maneira:

```
$daf.setup -l
➤ default
  env_1.0
  env_2.0
```

O último utilitário disponível é voltado para a criação de macros. A partir de seu uso é criado um arquivo executável que irá repetir todos os comandos que o usuário utilizou em quanto o comando estava ativo. Basicamente o usuário tem que utilizar o comando informando o DAF para iniciar a gravar os comandos, e continuar usando o DAF normalmente, visando criar um script, ao final basta informar o DAF para parar de gravar. Com isso é gerado um arquivo executável que pode ser chamado através do DAF, ou mesmo executado diretamente no terminal, um exemplo é mostrado a seguir:

```
$daf.macro -i -n meu_macro
$echo 'Executar alguns comandos aqui'
Executar alguns comandos aqui
$daf.macro -s
$daf.macro -e meu_macro
```

A função de executar macros é uma característica bastante relevante, que facilita muito processos repetitivos, e assim a função *daf.macro* foi criada para tentar suprir essa demanda. Porém, apesar da facilidade de uso proporcionada por essa ferramenta, em geral, é de grande interesse o uso de lógicas de programação dentro de uma macro, como iteradores e condicionais. A função *daf.macro* não disponibiliza essa opção e só repetirá o que o usuário fez. Entretanto, como o DAF é um programa que roda em terminal, pode-se usar a programação em shell, que é bastante robusta, para fazer lógicas e interagir com as funções do DAF.

6.1.4 Validação dos cálculos do DAF

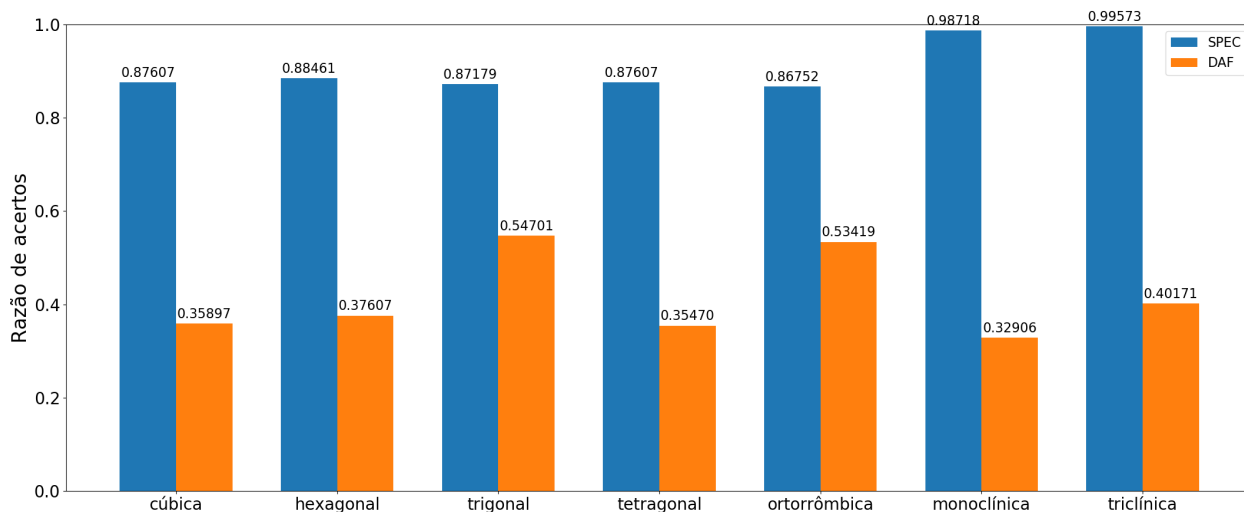
Para se ter ideia da consistência dos cálculos feitos pelo DAF, foi utilizado o software SPEC como base para comparações. Para isso, foram feitas macros tanto para o SPEC como para o DAF. Nelas, foram calculados os *hkl*s variando de $(-1 \ -1 \ -1)$ até $(1 \ 1 \ 1)$, excluindo apenas o (000) , para três vetores de referência, sendo eles (100) , (010) , (001) . Isso foi feito para 3 modos de operação, 21500 ($\nu = 0^\circ$, $\alpha = \beta$, $\eta = \frac{\delta}{2}$), 20230 ($\nu = 0^\circ$, $\mu = 0^\circ$, $\chi = 90^\circ$), e 31500 ($q = 0^\circ$, $\alpha = \beta$, $\eta = \frac{\delta}{2}$) gerando um total de 78 casos por modo, e ao todo 234 casos. Esse método foi aplicado para célula unitária cúbica, hexagonal, trigonal, tetragonal, ortorrômbica, monoclinica e triclinica.

Os resultados do primeiro teste foram dispostos no gráfico da figura (6.4). Podemos ver que o DAF conseguiu atingir muito menos reflexões do que o SPEC, porém, foram impostos a ambos os programas as seguintes restrições nos círculos do difratômetro: $\delta = [-10^\circ, 160^\circ]$, $\eta = [-10^\circ, 160^\circ]$, $\chi = [-10^\circ, 100^\circ]$, $\phi = [-400^\circ, 400^\circ]$, $\nu = [-10^\circ, 160^\circ]$, $\mu = [-10^\circ, 160^\circ]$. O DAF faz suas contas sempre levando em consideração esses limites, o SPEC não. A maneira que o SPEC opera consiste em primeiro fazer as contas sem restrições de ângulos, e quando de fato for solicitado que o difratômetro mova para aquele *hkl*, ele verificará se os limites permitem essa movimentação. Para que a comparação seja justa, deve-se considerar apenas os casos em que o SPEC calculou dentro dos limites impostos, essa discussão será feita para um caso específico nessa seção.

Após os obtenção dos primeiros resultados, a quantidade baixa de acertos do DAF chamou a atenção, mesmo levando em conta o fato de o SPEC fazer o cálculo sem levar os limites em consideração. Investigando-se as reflexões que não foram bem sucedidas, percebeu-se que propondo uma coleção de pontos de partida para auxiliar no processo de minimização fazia com que o DAF encontrasse o *hkl* solicitado com sucesso. Isso possivelmente ocorre devido a minimização ficar “presa” em um mínimo local, e quando parte de um

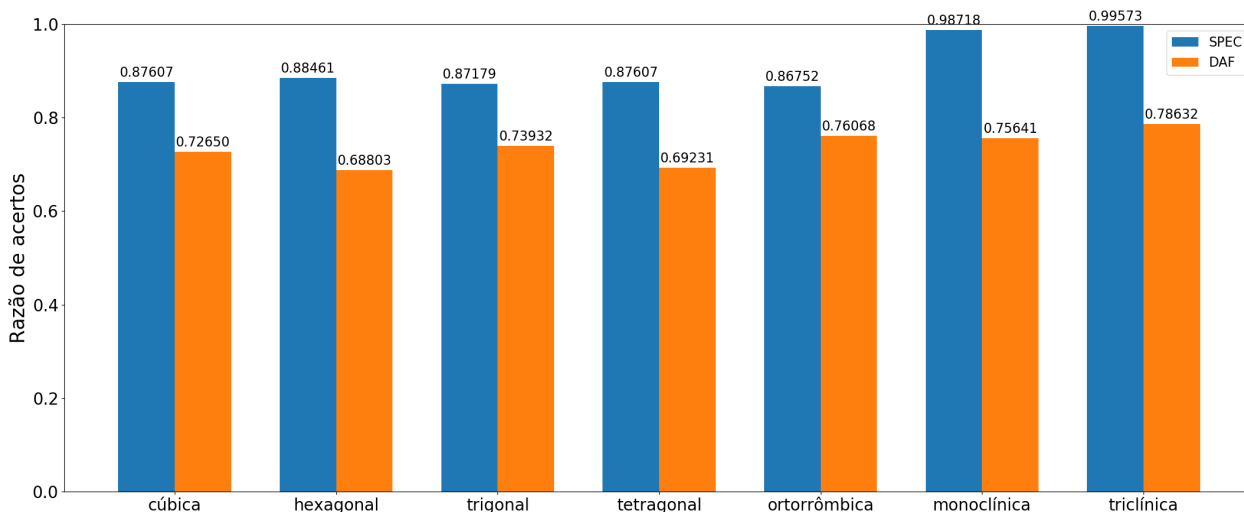
ponto diferente, ela consegue encontrar a verdadeira solução. Após algumas alterações na lógica utilizada nos valores iniciais da minimização, ao rodar a macro novamente obteve-se os resultados mostrados na figura (6.5).

Figura 6.4: Gráfico do primeiro resultado das macros comparando para todos os tipos de células unitárias os acertos entre DAF e SPEC.



Fonte: O autor.

Figura 6.5: Gráfico feito após a alteração na lógica de chutes iniciais do DAF, comparando os resultados com o SPEC para todas as tipos de células unitárias, nele é possível ver que um número muito maior de reflexões foi encontrado pelo DAF.



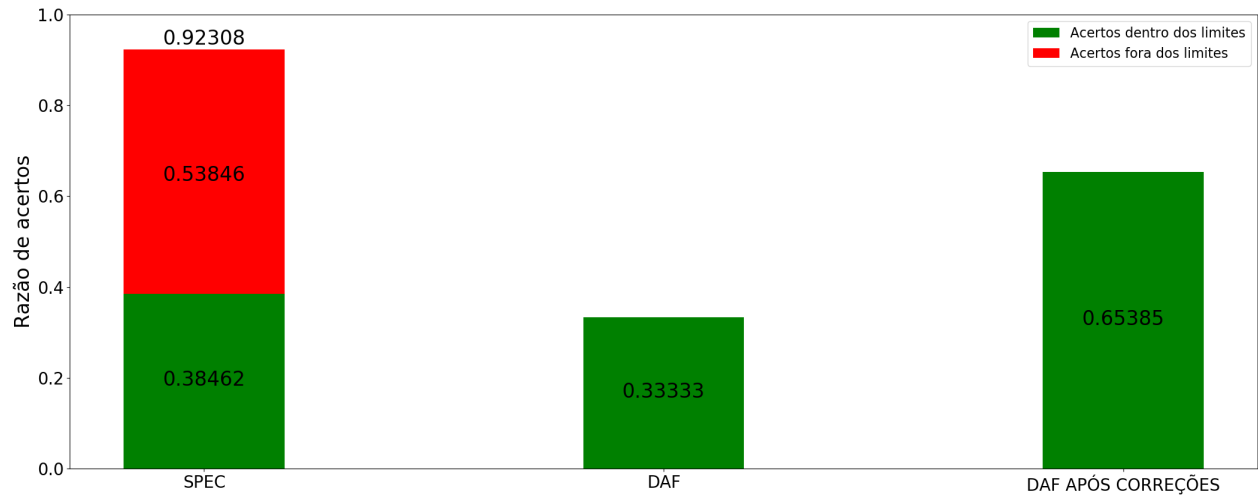
Fonte: O autor.

Vemos que essa abordagem foi bastante efetiva, e em alguns casos o número de *hkls* encontrados mais do que dobrou. Além de melhorar consideravelmente a consistência do DAF, essa abordagem foi capaz de aumentar também a performance, já que ao encontrar mais reflexões, menos minimizações eram feitas até esgotar o limite de iterações, o que deixava o tempo para rodar a macro extremamente grande. Não somente isso, mas a lógica anterior para os valores iniciais era bastante ineficiente, e gerava um gigantesco número de

iterações. Com essa nova implementação o tempo gasto em cada minimização reduziu-se consideravelmente, enquanto a consistência foi significativamente melhorada, como mostra o gráfico (6.5).

Com relação as contas do SPEC não levarem em consideração os limites impostos, um caso em particular será estudado mais a fundo. Para isso, foi selecionado uma amostra de célula cúbica e o modo 21500 ($\nu = 0^\circ$, $\alpha = \beta$, $\eta = \frac{\delta}{2}$) foi levado em consideração. Dessa forma, esses dados são um subconjunto dos dados da primeira coluna da figura (6.5). Sob essas condições o SPEC conseguiu encontrar 92,308% das reflexões, das quais apenas 38,462% estavam dentro dos limites previamente impostos. Enquanto isso o DAF, sem as correções de valores iniciais, foi capaz de encontrar apenas 33,333%, porém todas estavam dentro dos limites. Contudo, após a alteração na lógica de chutes iniciais, o DAF foi capaz de encontrar 65,385% das reflexões, e todas estavam dentro do limite. Esses dados estão sumarizados no gráfico da figura (6.6).

Figura 6.6: Comparação entre os acertos para o modo 215 de uma célula unitária cúbica entre DAF e SPEC, evidenciando a proporção de reflexões encontradas que estavam dentro das restrições impostas.



Fonte: O autor.

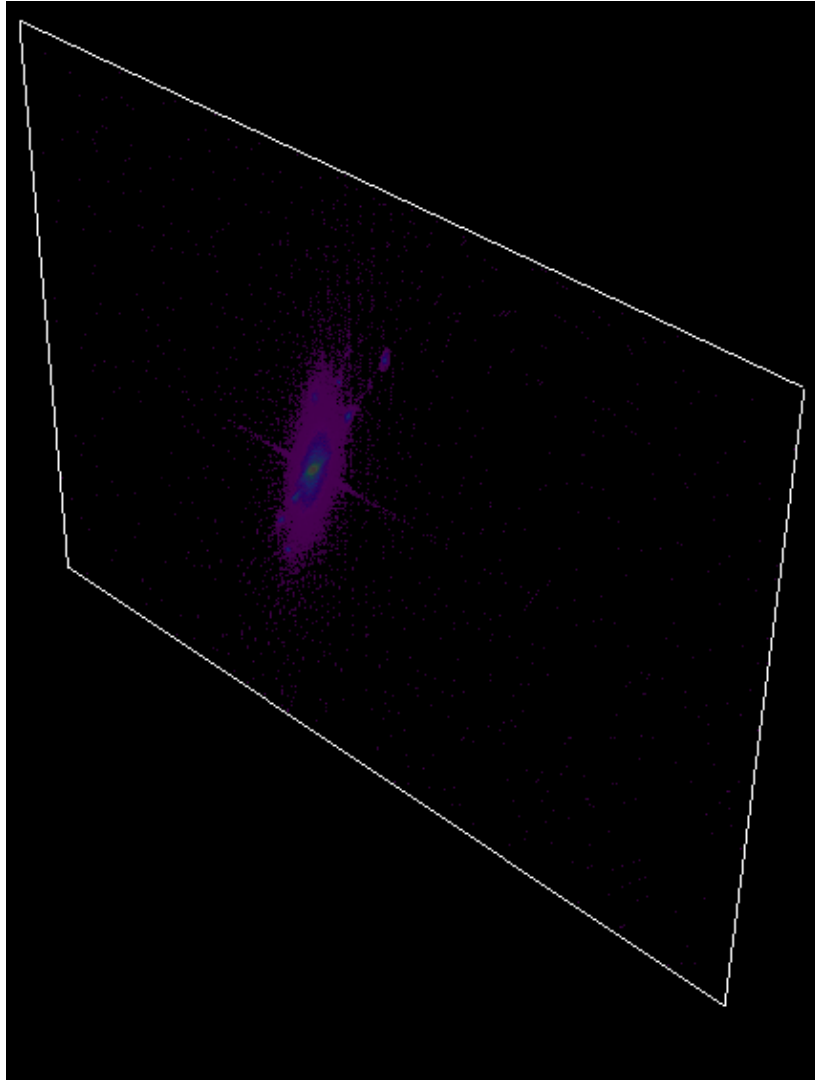
Portanto, avaliando os dados dispostos na figura (6.6), o DAF se sai melhor do que o SPEC sob esse viés. Indo além, pode-se concluir que existem reflexões que poderiam ser alcançadas dentro dos limites impostos, porém, como o SPEC faz o cálculo sem levar em considerações as restrições, isso não acontece. No contexto da linha EMA, é esperado que ambientes de amostra limitem a movimentação dos eixos de amostra do difratômetro. Nesses casos, o DAF já está pronto para isso.

6.2 Reconstrução tridimensional do espaço recíproco

Um dos grandes desafios ao se lidar com esse tipo de plot reside no fato de que os dados estão no formato de matrizes 3D, sendo 3 matrizes de endereço em função das componentes do vetor \mathbf{Q} , e uma de intensidade obtida a partir das fotos tiradas pelo detector. Para plotar o gráfico mostrado anteriormente na figura (4.5), foi utilizado a função *isosurface* do MATLAB, que consegue lidar bem com esse tipo de dados, gerando gráficos coerentes. Porém, em Python, as bibliotecas mais corriqueiras para visualização de dados, como o *matplotlib*, não conseguem lidar com esse tipo de dados. As poucas bibliotecas encontradas capazes de manejar dados de matrizes 3D, como *Plotly* e *Mayavi*, possuem dificuldades para lidar com dados não igualmente espaçados, que é o caso em questão, já que o *grid* igualmente espaçado é perdido pela conversão de ângulos para componentes de \mathbf{Q} .

A primeira abordagem para plotar um gráfico similar ao obtido em MATLAB se resumiu em simplesmente utilizar as 4 matrizes 3D sem nenhuma alteração, de forma idêntica ao utilizado na função *isosurface* do MATLAB. Entretanto as bibliotecas *Plotly* e *Mayavi* tiveram dificuldades em processar os dados não igualmente espaçados, gerando resultados sem coerência no caso da *Mayavi* como visto na figura (6.7), em que o resultado é praticamente um plano no espaço, com a intensidade comprimida nele. No caso do *Plotly*, não foi possível nem mesmo gerar um gráfico com dados, sendo gerado apenas uma imagem com os eixos.

Figura 6.7: Gráfico gerado pelo *Mayavi* utilizando as matrizes de endereço \mathbf{Q}_x , \mathbf{Q}_y , \mathbf{Q}_z , e a matriz de intensidade, sem nenhum tipo de tratamento.

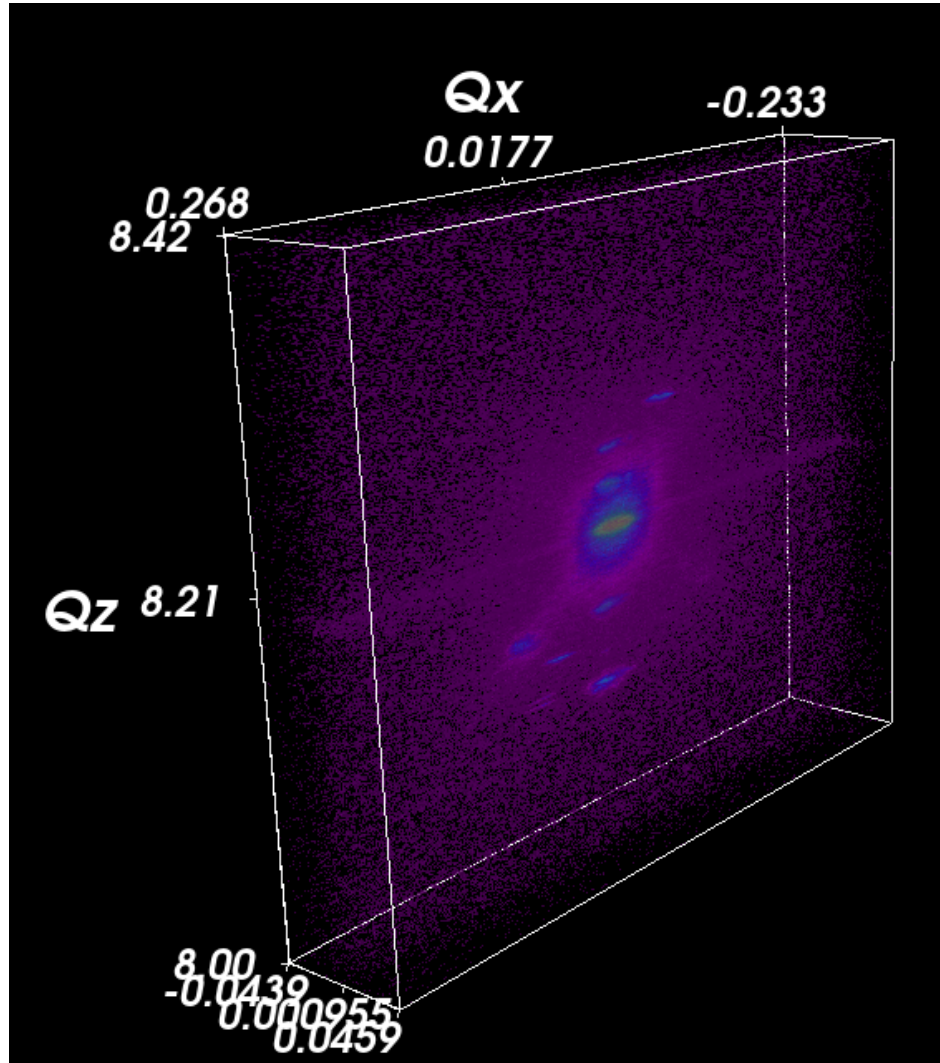


Fonte: O autor.

Em seguida, utilizou-se a abordagem de interpolar as matrizes de endereço \mathbf{Q}_x , \mathbf{Q}_y , \mathbf{Q}_z em um *grid* igualmente espaçado. Para isso foi utilizada a função *mgrid* da biblioteca *NumPy*. É uma interpolação bastante simples, feita basicamente por utilizar os valores mínimos e máximos de cada uma das matrizes de endereço, fazendo uma interpolação linear entre esses limites. A partir desse processo foram obtidas matrizes 3D de mesmo tamanho, porém agora com dados igualmente espaçados. O resultado do plot realizado com as matrizes igualmente espaçadas e a intensidade é mostrado na figura (6.8) e (6.9), realizadas pelo *Mayavi*

e *Plotly*, respectivamente.

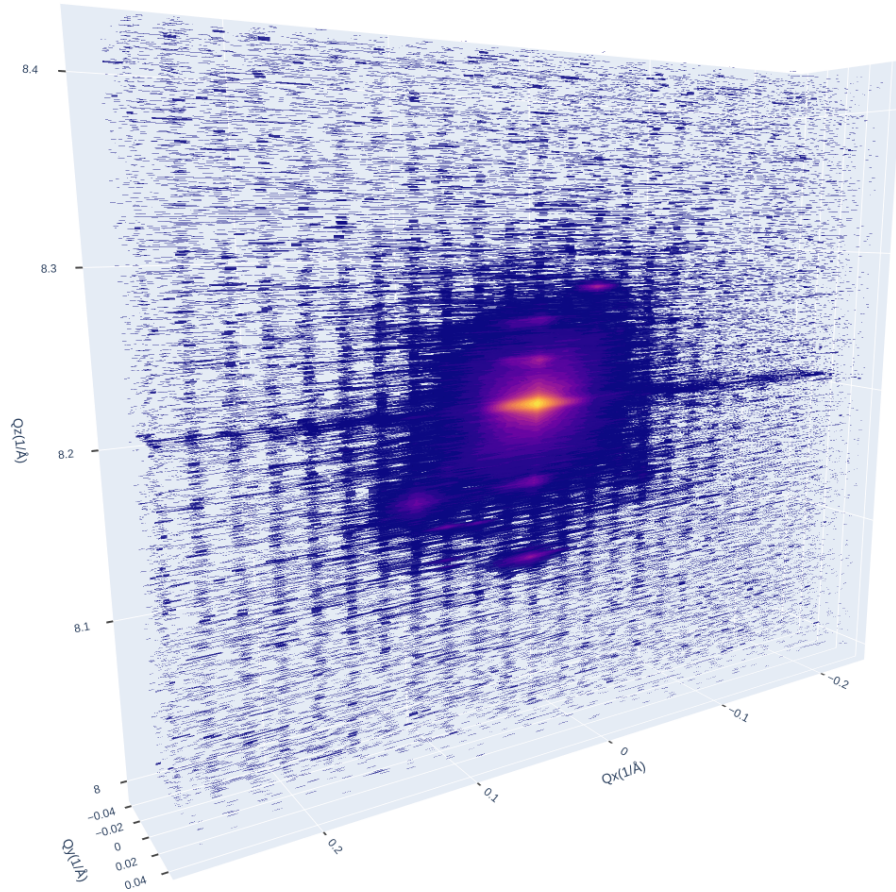
Figura 6.8: Gráfico 3D gerado pelo *Mayavi* com *grid* igualmente espaçado nas matrizes de endereço.



Fonte: O autor.

Apesar de agora haver um volume visível sendo delimitado, a intensidade parece estar comprimida, e como apenas uma porção desse espaço foi de fato sondada, a intensidade não deveria estar distribuída por todo ele, e sim em apenas uma porção. Com auxílio da biblioteca *xrayutilities*, usando a função *Gridder3D*, outro tratamento foi feito. Os inputs da função são as matrizes de intensidade Q_x , Q_y , Q_z , e a matriz de intensidade, assim essa função coloca todos os dados em um *grid* igualmente espaçado, além de interpolar a intensidade levando em conta as matrizes de endereço. Entretanto, como output obtemos matrizes 1D para Q_x , Q_y , e Q_z e uma matriz 3D para a intensidade, isso é um problema, já que para plotar o gráfico é necessário que as 4 matrizes possuam 3 dimensões. Esse problema foi resolvido aplicando a função *mgrid* do *NumPy* nos valores de Q_x , Q_y , e Q_z obtidos a partir do *Gridder3D*, de forma análoga a feita anteriormente. Portanto, agora haviam novamente 4 matrizes 3D, sendo Q_x , Q_y , e Q_z obtidas a partir da função *mgrid* do *NumPy*, e a intensidade obtida a partir do *Gridder3D*, o gráfico gerado após esse tratamento é mostrado na figura (6.10).

Figura 6.9: Gráfico 3D gerado pelo *Plotly* com *grid* igualmente espaçado nas matrizes de endereço

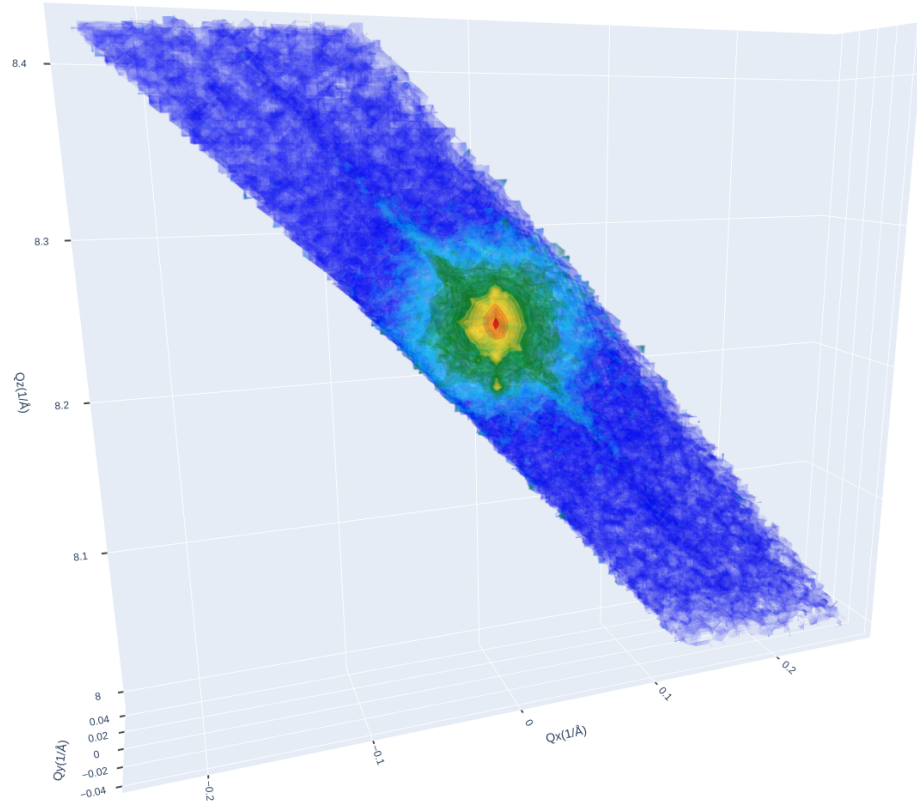


Fonte: O autor.

Agora o volume varrido está de acordo com o esperado pelo experimento, e os picos de intensidades estão bem visíveis ao longo desse espaço. Para obter um gráfico mais fácil de interpretar parecido com o mostrado na figura (4.5), utiliza-se a abordagem de suprimir valores de menor intensidade, possibilitando uma visão menos poluída, para o que realmente importa, isto é, os picos de intensidade. As figuras (6.11), (6.12) mostram as imagens obtidas a partir dessa abordagem, nelas é possível ver que, os gráficos obtidos com o *Plotly* consegue gerar gráficos com a estrutura interna com maior contraste, em comparação ao *Mayavi*. Já em comparação ao gráfico gerado pelo MATLAB da figura (6.13), é evidente que a qualidade das imagens geradas pelas bibliotecas em Python é menor, gerando imagens menos nítidas. Mesmo com tentativas de ajustar parâmetros para melhorar a visualização, não foi encontrado uma maneira que impactasse de forma relevante a qualidade da imagem.

Um dos motivos pelo qual se deve a diferença de qualidade entre o gráfico gerado em Python pelo *Plotly* e o gráfico gerado em MATLAB, certamente é devido ao fato de ter sido necessário reduzir os dados antes de serem plotados pelo *Plotly*. Os dados possuíam a forma original de $95 \times 456 \times 501$ sendo reduzidos para $32 \times 160 \times 160$, significando uma redução de aproximadamente 26,5 vezes do número de dados comparado ao tamanho original. Isso foi necessário devido ao grande consumo de memória RAM ao realizar o plot, possivelmente por não estar otimizado, entretanto a razão para esse consumo exacerbado não está clara. O computador utilizado para realizar o plot possui 8Gb de RAM, e um número maior de dados do que

Figura 6.10: Vista em perspectiva do gráfico da 3D-RSM gerado pelo *Plotly*, com *grid* igualmente espaçado nas matrizes de endereço, e com a matriz de intensidade obtida a partir do *Gridder3D*.



Fonte: O autor.

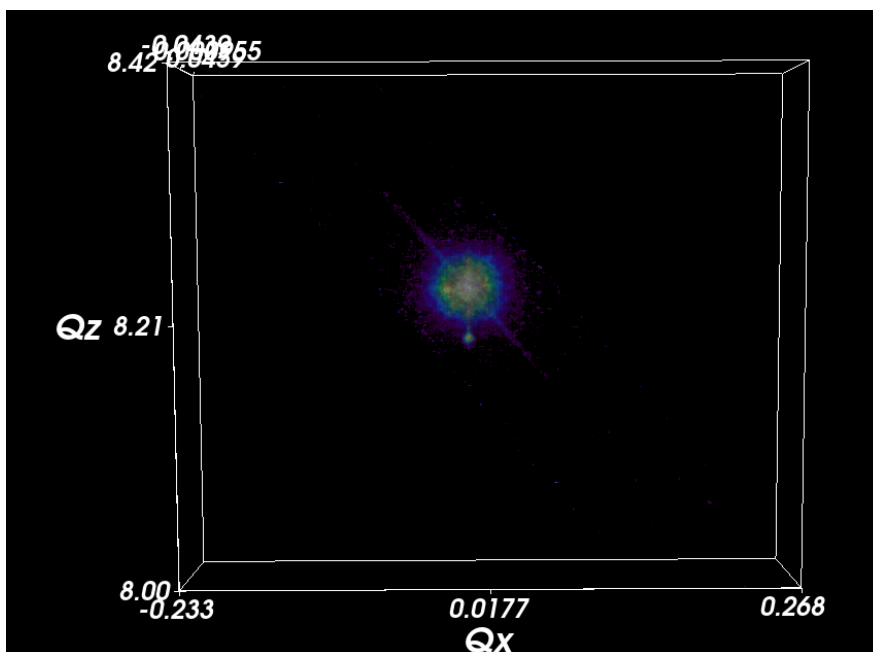
$32 \times 160 \times 160$ culminava em seu travamento. Outro problema observado é que todo processamento tanto para o *Mayavi* quanto para o *Plotly* era feito pela CPU¹⁷, ignorando totalmente a GPU¹⁸ que não era utilizada. Logo, para grande conjuntos dados, que podem chegar facilmente em $1000 \times 456 \times 501$, isto é, 1000 fotos de um detector de 456×501 pixels, pode ser bastante laborioso.

Com o intuito de discutir sobre o 3D-RSM, houve uma interação entre o nosso grupo e o grupo de computação científica (GCC), que por sua vez sugeriu usar o NVIDIA Index. O GCC está trabalhando no momento com essa ferramenta bastante promissora para lidar com o problema de processamento. A ferramenta utiliza a abordagem de realizar o processamento utilizando várias GPUs em paralelo. Isso em conjunto ao grande poder computacional dos servidores do CNPEM, pode oferecer uma grande performance, possibilitando até mesmo o plot em tempo real durante o experimento. Segundo o GCC, a ferramenta seria disponibilizada em Python, podendo ser importada como qualquer outra biblioteca convencional, evitando qualquer problema de integração. Um gráfico gerado através no NVIDIA Index, ainda em fase de desenvolvimento/integração, para o mesmo cristal de LAO pode ser visto na figura (6.14).

¹⁷Do inglês Central Processing Unit, faz referência ao processador do computador.

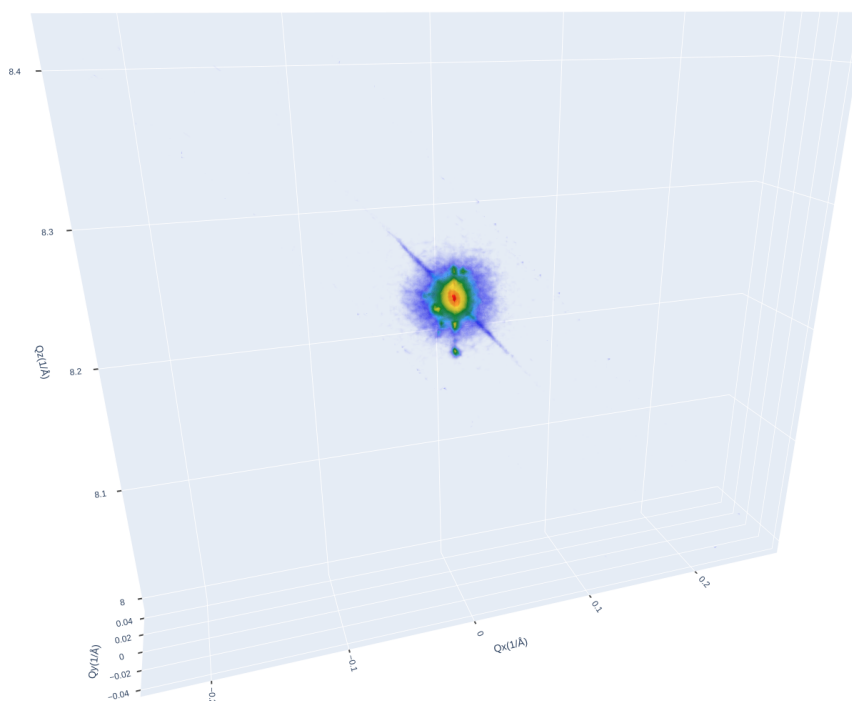
¹⁸Do inglês Graphics Processing Unit, faz referência a placa de vídeo do computador.

Figura 6.11: Gráfico da 3D-RSM gerado pelo *Mayavi* com *grid* igualmente espaçado nas matrizes de endereço, e com a matriz de intensidade obtida a partir do *Gridder3D*, usando filtro para suprimir intensidades baixas.



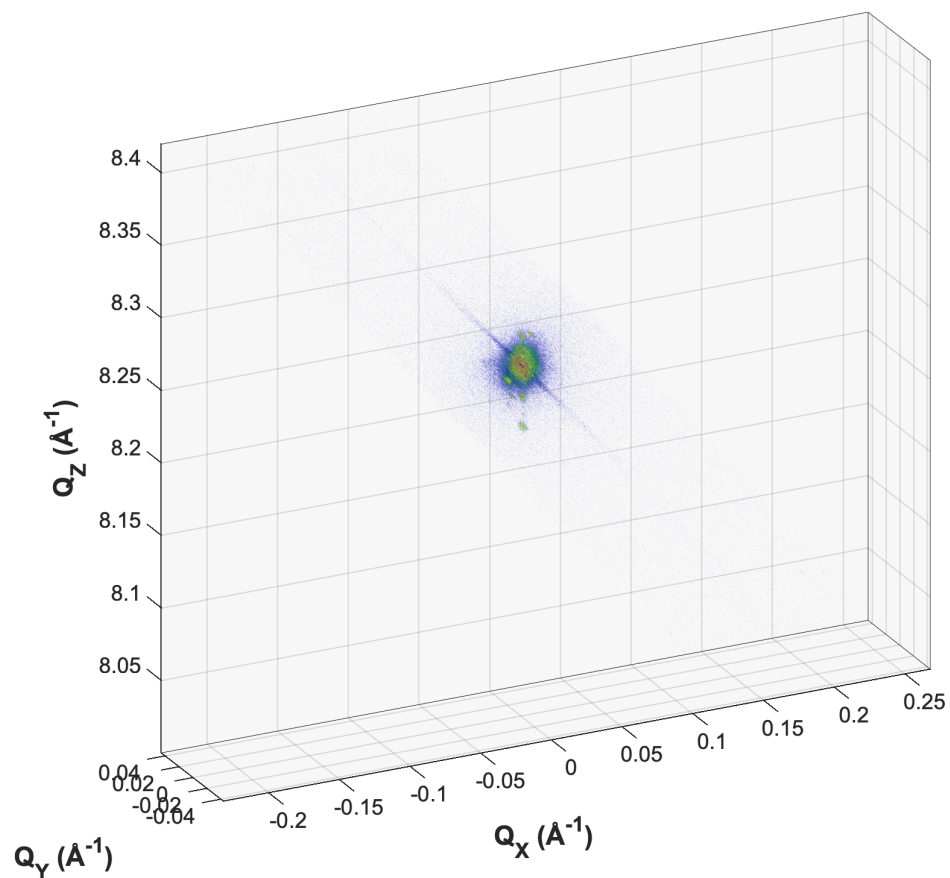
Fonte: O autor.

Figura 6.12: Gráfico da 3D-RSM gerado pelo *Plotly* com *grid* igualmente espaçado nas matrizes de endereço, e com a matriz de intensidade obtida a partir do *Gridder3D*, usando filtro para suprimir intensidades baixas.



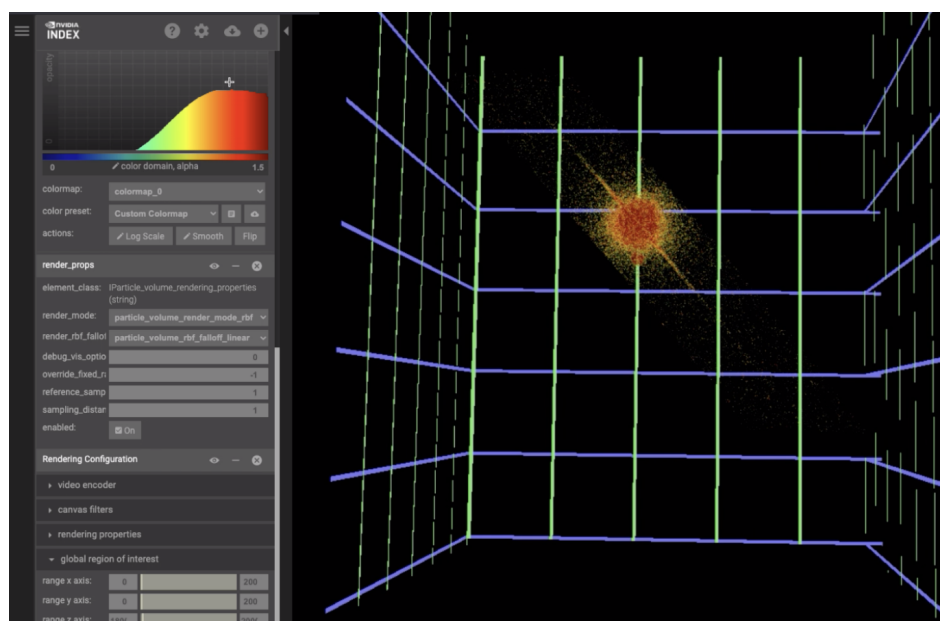
Fonte: O autor.

Figura 6.13: Gráfico da 3D-RSM gerado em MATLAB com filtro para suprimir intensidades baixas.



Fonte: O autor.

Figura 6.14: Gráfico da 3D-RSM gerado pelo NVIDIA IndeX.



Fonte: GCC.

7 Conclusão

Sobre a parte de controle, a comparação natural com a solução que vinha sendo utilizada no LNLS para esse fim (SPEC (SPEC, 1998)) mostrou resultados promissores. Com a abordagem de realizar os cálculos via minimização, a implementação dos modos se torna bastante trivial. Basicamente, ela necessita que funções de restrição sejam passadas para rotina de minimização do *xrayutilities*. Portanto, basta que se tenha uma expressão calculada a partir dos ângulos do difratômetro para que se defina uma restrição a um grau de liberdade. Em comparação, a tradicional solução analítica usada anteriormente deve ser pensada para cada possível modo de operação, resolvendo um sistema de equações nada trivial. Aqui foi possível, por exemplo, viabilizar o modo 20520 via DAF que não está implementado no SPEC. Assim, tal abordagem permitiu que os cálculos de *hkl* levassem em consideração a limitação nos alcances angulares do difratômetro. Isso é interessante no contexto de uma linha de luz, já que os ajustes desses limites são frequentes entre experimentos distintos. Além disso, o desenvolvimento interno desse código trouxe independência de soluções comerciais usadas atualmente. Um exemplo foi aliar o input de comandos via terminal com uma interface gráfica (“rmap”). O input de comandos pelo terminal facilita *scans* angulares repetitivos e permite rodar “macros”, i.e., arquivos com esses comandos já escritos. Por outro lado, a interface gráfica dá suporte ao usuário (experiente ou não) durante a sondagem do espaço recíproco.

Sobre o tratamento de dados, o uso de medidas tridimensionais do espaço recíproco como prova de conceito revelou pontos interessantes. A reconstrução do 3D-RSM em Python sofre pela falta de ferramentas especializadas para a visualização de dados 3D desse tipo. Isso resulta em uma imagem que consome muito processamento para ser gerada, e não possui boa qualidade quando comparada a do MATLAB. A ferramenta NVIDIA IndeX é bastante promissora, realizando o plot tanto com maior performance quanto com melhor qualidade. Essa ferramenta poderia ser implementada em paralelo com o DAF, de forma que o tratamento de dados poderia ser realizado durante o tempo de linha. Essa implementação iria não somente aumentar o potencial de tomada de decisão, otimizando o tempo da linha, mas também permitiria que a parte mais onerosa do processamento de dados fosse realizada pela infraestrutura do Sirius, facilitando a obtenção de resultados por parte dos usuários.

Por fim, com base nesses exemplos, vimos que desenvolvimento interno de ferramentas como o DAF pode viabilizar soluções específicas para movimentação de amostras que levem em consideração características de cada linha de luz do Sirius, além de proporcionar um melhor suporte para obtenção rápida de resultados aos usuários, o que é ideal para um laboratório nacional multiusuário como o LNLS.

8 Perspectivas

Melhora da performance e consistência do DAF

Como os cálculos do DAF são baseados em minimização, podem ocorrer casos em que o processo caia em um mínimo local e não consiga encontrar uma solução mesmo que ela exista. Por padrão (que não pode ser mudado em alto nível)¹⁹ são realizadas 1000 iterações. Dessa forma, um tempo gigantesco pode ser perdido nesses casos. Com o intuito de avançar na consistência e performance, uma abordagem possível poderia ser melhorar a posição inicial do processo de minimização. Com valores iniciais otimizados, os processos de minimização seriam mais certos e rápidos, melhorando não só a consistência como também a performance do DAF.

Implementação de modo de varredura em energia

Existem outros modos de operação que podem ser implementados ao DAF. Por exemplo, o modo que envolve 2 ângulos de detectores e a energia ($2D + \lambda$) é chamado “energy” na tabela (1) e mencionado por (YOU, 2018). Como é possível a variar energia de forma controlada em sincrotrons, pode-se utilizá-la como grau de liberdade para varrer o espaço recíproco enquanto a amostra fica parada.

Integração do tratamento de dados e ferramentas de ajuste

Como mencionado, a integração de tratamento de dados e ferramentas de ajuste para experimentos de XRD se torna muito mais direta com o desenvolvimento de uma ferramenta como o DAF. Essa integração seria ainda mais trivial para algumas ferramentas que o *xrayutilities* já disponibiliza, podendo agregar diversas vantagens para a tomada de decisão do usuário durante o experimento. Além do mais, como grande parte do tratamento dos dados obtidos durante o experimento poderiam ser processados através do *xrayutilities*, que é o cerne do DAF, essa tarefa seria bastante simplificada. Com isso mapeamentos do espaço recíproco poderiam ser diretamente integrados com o DAF, e com o auxílio da ferramenta desenvolvida pelo GCC a reconstrução tridimensional do espaço recíproco poderia ser até mesmo realizada simultaneamente com o experimento, trazendo informações de extrema relevância em tempo real.

Uso da interface gráfica para definir uma roi

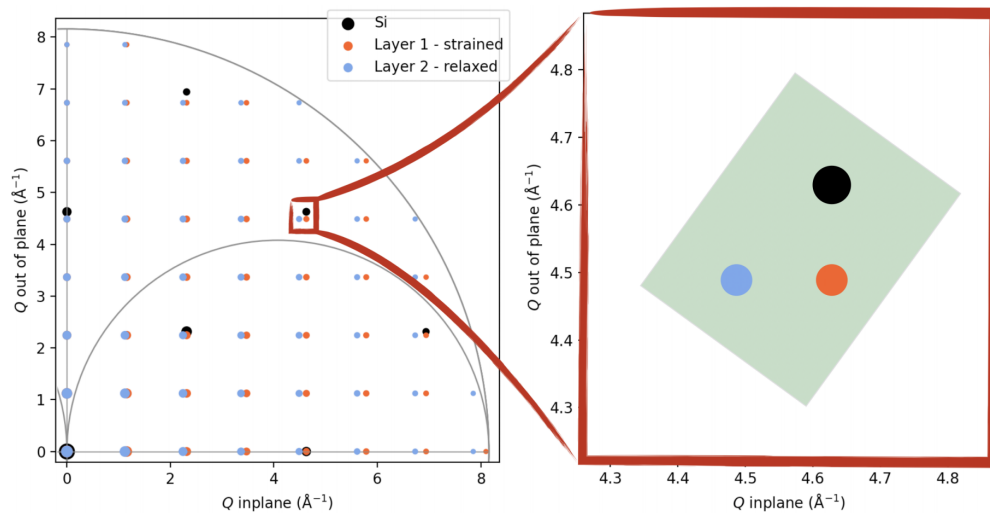
Várias ferramentas estão sendo planejadas para serem desenvolvidas a partir da interface gráfica gerada pelo comando *daf.rmap* do DAF. Uma delas seria a possibilidade de definir um intervalo de varredura auxiliado por essa ferramenta. Essa capacidade seria especialmente interessante para analisar tensão e relaxamento entre filmes finos e substratos, de forma ilustrada na figura (8.1). Nela, poderia ser selecionada uma área como a mostrada em verde através do mouse e uma seria feita sobre aquela região do espaço recíproco. Nesse caso, o processo também levaria em conta automaticamente parâmetros importantes para esses cálculos, como por exemplo a distância amostra-detector.

Predição das reflexões disponíveis sob restrições de ambientes de amostra

¹⁹Só pode ser alterado diretamente no código fonte do *xrayutilities*.

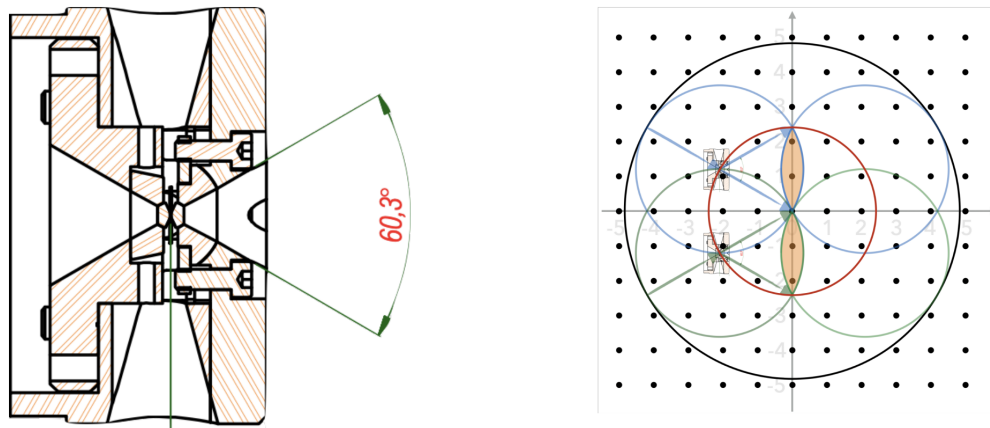
Na linha EMA, em que o intuito é estudar materiais sobre condições extremas de pressão, temperatura, ou campo magnético, os ambientes de amostra podem limitar bastante a movimentação da amostra. Dessa forma, as regiões no espaço recíproco podem ficar bastante restringidas. Como já discutida anteriormente, uma maneira para acessar mais reflexões é comprimir o espaço recíproco ao aumentar a energia. Porém alguns experimentos restringem tanto o movimento angular do difratômetro, que isso não é o suficiente. Esse é o caso para os experimentos em altas pressões utilizando célula de bigorna de diamante (DAC)²⁰ na qual o desenho esquemático é mostrado na figura (8.2). Logo ao lado podemos ver as reflexões acessíveis sob restrições de um 2θ máximo de $60,3^\circ$. A partir disso, poderia ser desenvolvida conjuntamente ao laboratório de preparação de amostra uma abordagem para sondar as reflexões de interesse.

Figura 8.1: A interface do *daf.rmap* poderia ser utilizada para selecionar uma região do espaço recíproco que se queira sondar auxiliado por uma GUI



Fonte: O autor.

Figura 8.2: A esquerda: célula de pressão DAC, mostrando sua restrição angular. A direita: espaço recíproco disponível sob as restrições impostas pela DAC



Fonte: O autor.

²⁰Do inglês Diamond Anvil Cell.

Referências

- ALS-NIELSEN, D. M. J. *Elements of Modern X-ray Physics*. 3. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2011.
- ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Solid State Physics*. [s.n.], 2011. ISBN 9788131500521. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=x_s_YAAACAAJ>.
- AZAROFF, L. V. *Elements of x-ray crystallography*. McGraw-Hill, p. 610, 1968.
- BIRKHOLZ, M. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Weinheim: WILEY-VCH, 2004. 421 p.
- BUSING, W. R.; LEVY, H. A. Angle calculations for 3- and 4-circle X-ray and neutron diffractometers. *Acta Crystallographica*, v. 22, n. 4, p. 457–464, Apr 1967. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/S0365110X67000970>>.
- GATTI, C.; MACCHI, P. *Modern Charge Density Analysis, Springer 2012*. [S.l.: s.n.], 2012. ISBN 978-90-481-3835-7.
- GIACOVAZZO, C. et al. *Fundamentals of Crystallography*. 2. ed. [S.l.]: WILEY, 1992.
- HAMMOND, C. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. Third edition. New York: Oxford University Press Inc., 2009. 449 p.
- IUCR. Report of the Executive Committee for 1991. *Acta Crystallographica Section A*, v. 48, n. 6, p. 922–946, Nov 1992. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/S0108767392008328>>.
- KRIEGNER, D.; WINTERSBERGER, E.; STANGL, J. Xrayutilities: A versatile tool for reciprocal space conversion of scattering data recorded with linear and area detectors. *Journal of applied crystallography*, v. 46, p. 1162–1170, 08 2013.
- NATURE. *Nature Milestones: Crystallography*. London: Nature Publishing Group, 2014.
- NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de física básica: ótica, relatividade, física quântica*. 2. ed. [S.l.]: Edgard Blucher, 2014. v. 4. 359 p. (Curso de física básica, v. 4).
- PIETSCH, U.; HOLY, V.; BAUMBACH, T. *High-Resolution X-Ray Scattering From Thin Films to Lateral Nanostructures*. 2nd. ed. New York: Springer, 2006. 408 p.
- SCHNEEGANS, S. *Crystallography matters*. France: United Nations Educational, 2014.
- SPEC. *Certified Scientific Software, PO Box 390640, C*. [S.l.], 1998.
- WILKINS, M. H. F.; STOKES, A. R.; WILSON, H. R. Molecular structure of nucleic acids: Molecular structure of deoxypentose nucleic acids. *Nature*, 1953. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/171738a0>>.
- WILLMOT, P. *An Introduction to Synchrotron Radiation*. [S.l.]: WILEY, 2011.
- YOU, H. Angle calculations for a ‘4S+2D’ six-circle diffractometer. *Journal of Applied Crystallography*, v. 32, n. 4, p. 614–623, Aug 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/S0021889899001223>>.
- YOU, H. A six-circle diffractometry. In: . [S.l.: s.n.], 2000.
- YOU, H. Angle calculations using two detector circles and wavelength. *Journal of Applied Crystallography*, v. 51, n. 4, p. 1226–1228, Aug 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/S1600576718009147>>.
- YOUNG, I. et al. *Fundamentals of image processing*. 07 2004.

APÊNDICE A – Tensor métrico

Podemos definir um sistema de coordenadas cristalográfico cujo os vetores da base são: $[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$. Assim, um vetor nesse sistema tem sua representação dada por (GIACOVAZZO et al., 1992):

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a}_1 + y\mathbf{a}_2 + z\mathbf{a}_3 = (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \bar{\mathbf{A}}\mathbf{X}, \quad (\text{A-1})$$

em que $\bar{\mathbf{A}}\mathbf{X}$ é a matriz referente a base do sistema, enquanto \mathbf{X} é a matriz de coordenadas.

Usando o sistema de coordenadas definido logo acima, podemos calcular o produto escalar entre dois vetores \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 &= (x_1\mathbf{a}_1, y_1\mathbf{a}_2, z_1\mathbf{a}_3) \cdot (x_2\mathbf{a}_1, y_2\mathbf{a}_2, z_2\mathbf{a}_3) \\ &= x_1x_2\mathbf{a}_1^2 + y_1y_2\mathbf{a}_2^2 + z_1z_2\mathbf{a}_3^2 + (x_1y_2 + x_2y_1)a_1a_2 \cos \gamma + (x_1z_2 + x_2z_1)a_1a_3 \cos \beta + (y_1z_2 + y_2z_1)a_2a_3 \cos \alpha. \end{aligned}$$

Em notação matricial, temos:

$$\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 = (x_1, y_1, z_1) \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_1 & \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 & \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_3 \\ \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_1 & \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_2 & \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3 \\ \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{a}_1 & \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{a}_2 & \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{a}_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \bar{\mathbf{X}}_1 \mathbf{G} \mathbf{X}_2. \quad (\text{A-2})$$

A matriz \mathbf{G} é matriz métrica, também conhecida como tensor métrico. Seus elementos definem tanto o módulo de $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ quanto os ângulos entre eles. E seu determinante, dado por

$$\mathbf{G} = a_1^2 a_2^2 a_3^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma), \quad (\text{A-3})$$

é igual ao quadrado do volume da célula unitária.

De forma análoga a feita para rede direta, podemos definir o tensor métrico para a rede recíproca, cuja a base dada pelos vetores da rede recíproca é da forma: $[\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*]$. Escrevendo o tensor métrico temos:

$$\mathbf{G}^* = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{a}_1^* & \mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{a}_2^* & \mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{a}_3^* \\ \mathbf{a}_2^* \cdot \mathbf{a}_1^* & \mathbf{a}_2^* \cdot \mathbf{a}_2^* & \mathbf{a}_2^* \cdot \mathbf{a}_3^* \\ \mathbf{a}_3^* \cdot \mathbf{a}_1^* & \mathbf{a}_3^* \cdot \mathbf{a}_2^* & \mathbf{a}_3^* \cdot \mathbf{a}_3^* \end{pmatrix}, \quad (\text{A-4})$$

e temos que o produto:

$$\mathbf{G}^* \cdot \mathbf{G} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{A-5})$$

portanto $\mathbf{G}^* = \mathbf{G}^{-1}$ e $\det(\mathbf{G}^*) = \frac{1}{\det(\mathbf{G})}$.

APÊNDICE B – Cálculo da matriz **B**

Em cristalografia, geralmente os cálculos geométricos são feitos em sistemas ortonormais, que envolve então a transformação de base partindo do sistema de coordenada relacionada ao sistema cristalino em questão. Representando um sistema de coordenadas com base ortonormal e o sistema de coordenadas do cristal, respectivamente por (GIACOVAZZO et al., 1992):

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{pmatrix}. \quad (\text{B-1})$$

Assim, temos a seguinte correlação feita pela matriz **B**, que descreve um sistema de coordenadas com relação ao outro como $\mathbf{E} = \mathbf{BA}$ e $\mathbf{A} = \mathbf{B}^{-1}\mathbf{E}$, ou de forma explícita:

$$\begin{pmatrix} \frac{\mathbf{a}_1}{a_1} \\ \frac{\mathbf{a}_2}{a_2} \\ \frac{\mathbf{a}_3}{a_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \\ n_1 & n_2 & n_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \end{pmatrix}, \quad (\text{B-2})$$

em que (l_1, l_2, l_3) , (m_1, m_2, m_3) , e (n_1, n_2, n_3) são os cossenos diretores dos vetores unitários $\frac{\mathbf{a}_1}{a_1}$, $\frac{\mathbf{a}_2}{a_2}$, $\frac{\mathbf{a}_3}{a_3}$ em **E**. Podemos reescrever a equação acima como:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 l_1 & a_1 l_2 & a_1 l_3 \\ a_2 m_1 & a_2 m_2 & a_2 m_3 \\ a_3 n_1 & a_3 n_2 & a_3 n_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \end{pmatrix}. \quad (\text{B-3})$$

Existem infinitas maneiras pelas quais se pode ortonormalizar um sistema cristalográfico. Por exemplo, se for tomado e_1 ao longo de a_1^* , e_2 restringido a estar no plano definido pelos vetores (a_1^*, a_2^*) e e_3 ao longo de a_3 temos nesse caso que a matriz B será (GIACOVAZZO et al., 1992):

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* \cos \gamma^* & a_3^* \cos \beta^* \\ 0 & a_2^* \sin \gamma^* & -a_3^* \sin \beta^* \cos \alpha \\ 0 & 0 & \frac{1}{a_3} \end{pmatrix}. \quad (\text{B-4})$$

Nela, β^* e γ^* são os ângulos entre os vetores da rede recíproca análogo aos da rede direta. Dessa forma, a matriz **B** obedece a transformação $\mathbf{E} = \mathbf{BA}$ que estamos interessados.