

ção um artigo que eu redigira sobre o conceito de entropia (e, diga-se de passagem, ainda se encontra em estado de completa imaturidade). «No, absolutely not!», respondeu estacando de imediato. «That's your politics?» — questiono. «No! Nothing of politics!» — retorquiu de imediato. E explicou-me que nunca via o trabalho de outros, excepto quando eram fundamentais. De outro modo não perdia tempo. Compreendi.

Professor Feynman continuou falando mais um pouco à porta da Fundação com muita afabilidade e jovialidade. Até que se despediu com um «Boa Noite!» e desapareceu solitário na grande Lisboa, como se tivesse sempre aqui vivido.

Guardei a imagem de um homem extraordinário, de uma natural simplicidade. O seu mundo científico me pareceu muito perto do mundo dos homens.

Origem e características da difusão de raios X e neutrões segundo ângulos pequenos

DIRCE M. C. GUIMARÃES

Departamento de Física e Centro de Física do INIC da Universidade de Aveiro

As teorias utilizadas na difusão segundo ângulos pequenos de raios X e neutrões (SAXS, small angle X-ray scattering e SANS, small angle neutron scattering) são distintas dos conceitos usualmente associados à difracção de raios X e neutrões. O aspecto experimental também é diferente; são necessárias câmaras e tubos especiais. Apresentamos sucintamente o fenómeno da difusão segundo ângulos pequenos (SAXS e SANS) e salientamos o seu significado físico.

1. Difusão

A análise de estruturas pode basear-se na difracção de raios X, electrões e neutrões. Embora nos refiramos especialmente aos raios X para salientar características essenciais, todos os resultados se podem aplicar também à difracção de electrões e neutrões, apenas com pequenas modificações. A difracção é produzida pela interferência das ondas difundidas por um objecto.

No caso de raios X, cada electrão torna-se fonte de uma onda difundida. Todas as ondas secundárias têm a mesma intensidade que é dada pela bem conhecida fórmula de Thomson. Esta intensidade I_e é omitida por razões de brevidade; mas faz-se intervir I_e , se for necessária a intensidade absoluta.

2. Interferência

As ondas difundidas são coerentes. No caso dos raios X a difusão incoerente (Compton) é

desprezável para ângulos pequenos, e no caso dos neutrões faz-se a sua subtracção. Coerência significa que as amplitudes se somam e a intensidade é dada pelo quadrado da amplitude resultante. As amplitudes são de igual grandeza (igual a um pela nossa convenção de não fazer intervir I_e) e diferem apenas pela fase ϕ que depende da posição do electrão no espaço. É conveniente representar uma única onda secundária na forma complexa: $ei\phi$. O cálculo de ϕ está ilustrado na Fig. 1.

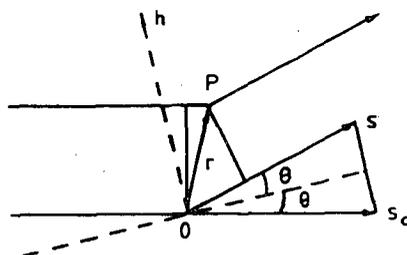


Fig. 1

Designamos a direcção do feixe incidente pelo vector unitário \hat{s}_0 e a direcção do feixe difundido pelo vector unitário \hat{s} . A diferença de caminhos para um ponto P (vector de posição \mathbf{r} em relação à origem 0) é dada por

$$\mathbf{r} \cdot \hat{s}_0 - \mathbf{r} \cdot \hat{s} = -\mathbf{r} \cdot (\hat{s} - \hat{s}_0)$$

e a diferença de fase é dada por

$$\phi = -\frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{r} \cdot (\hat{s} - \hat{s}_0)$$

(λ — comprimento de onda da radiação)

ou

$$\phi = -\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}$$

Observando que $(\hat{s} - \hat{s}_0)$ se situa simetricamente com respeito aos feixes incidente e difundido, vem

$$|\hat{s} - \hat{s}_0| = 2 \sin \theta$$

e então

$$\mathbf{h} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

(Na difusão segundo ângulos pequenos $\sin \theta$ pode ser substituído por θ).

O produto $\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}$ significa que apenas a componente de \mathbf{r} segundo \mathbf{h} é relevante para a fase. A difracção pode por conseguinte ser considerada como uma «reflexão» por um conjunto de planos. Este conceito, embora de grande importância em Cristalografia, não é muito utilizado aqui.

Seria agora possível obter a amplitude resultante, somando todas as ondas secundárias, cada uma representada por um termo $e^{-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}}$. Mas, considerando o enorme número de electrões e o facto de um único electrão não poder ser localizado exactamente, é conveniente utilizar o conceito de densidade electrónica. Representamos por $\rho(\mathbf{r})$ o número de electrões por unidade de volume. O elemento

de volume dV na posição \mathbf{r} contém $\rho(\mathbf{r}) dV$ electrões. Então

$$F(\mathbf{h}) = \int dV \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} \quad (1)$$

Falando matematicamente, a amplitude de difracção F segundo uma certa direcção (especificada por \mathbf{h}) é a transformada de Fourier da distribuição de densidade electrónica no objecto. Calculando o quadrado da amplitude vem, com $I(\mathbf{h}) = FF^*$:

$$I(\mathbf{h}) = \iint dV_1 dV_2 \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) e^{-i\mathbf{h} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \quad (2)$$

Este é também um integral de Fourier que depende da distância relativa $(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ para cada par de pontos. Convém fazer esta integração em dois passos sucessivos: primeiro somar todos os pares com igual distância relativa, e depois integrar todas as distâncias relativas, incluindo o factor de fase.

O primeiro passo consiste na operação matemática do quadrado da convolução ou auto-correlação e define-se por

$$\tilde{\rho}^2(\mathbf{r}) = \int dV_1 \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \quad (3)$$

com

$$\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \text{constante}$$

A função resultante, bem conhecida como a função de Patterson, é usada largamente em Cristalografia e tem as seguintes propriedades: o conjunto de todos os pares de electrões com distância relativa \mathbf{r} pode ser representado por um ponto num espaço C . [A densidade destes pontos é então dada por $\rho^2(\mathbf{r})$]. Como cada par é contado duas vezes (\mathbf{r} e $-\mathbf{r}$), deduz-se que a distribuição no espaço C apresenta um centro de simetria.

O segundo passo consiste numa integração sobre o espaço C :

$$I(\mathbf{h}) = \int dV \tilde{\rho}^2(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} \quad (4)$$

Esta é uma transformada de Fourier. Concluímos que a distribuição de intensidade em \mathbf{h} ou espaço recíproco é univocamente determinada pela estrutura do objecto, expressa por $\rho(\mathbf{r})$.

Também, a estrutura do objecto pode obter-se a partir de $I(\mathbf{h})$ pela transformação de Fourier inversa.

$$\tilde{\rho}^2(\mathbf{r}) = (1/2\pi)^3 \int dh_x dh_y dh_z I(\mathbf{h}) e^{-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} \quad (5)$$

Das duas últimas relações pode tirar-se uma conclusão geral: existe uma reciprocidade entre o espaço usual e recíproco. Como estão relacionados apenas pela fase $\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}$, o resultado é o mesmo quando \mathbf{r} aumenta e \mathbf{h} diminui do mesmo factor. Assim, partículas grandes darão efeitos de difracção concentrados em ângulos pequenos.

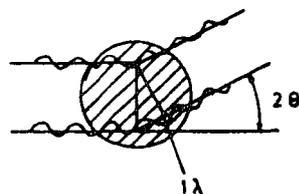
3. Difusão segundo ângulos pequenos

As técnicas de SAXS e SANS são hoje correntes para a investigação de estruturas não periódicas com dimensões de 10Å a alguns milhares de Å . Os trabalhos de pesquisa de materiais combinam SAXS e SANS. Continuamos a usar os raios X para o estabelecimento da origem e características essenciais dos efeitos em causa.

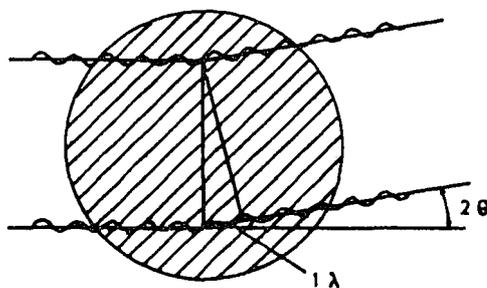
Consideremos a Fig. 2 e a Fig. 3.

A Fig. 2 (a) mostra uma partícula esférica. Supomos que ondas difundidas a partir dos dois pontos indicados, segundo um ângulo de 2θ , apresentam uma diferença de percurso 1λ . Qualitativamente, a curva de difusão será como a curva 1, Fig. 3. Apliquemos a mesma descrição para uma esfera muito maior, Fig. 2 (b), para o mesmo λ . Agora, diferenças de caminho de 1λ já têm lugar para ângulos de difusão mais pequenos do que resulta uma curva de difusão mais estreita (curva 2, Fig. 3). Finalmente para partículas que são enormes comparadas com λ tem lugar a difusão de raios X segundo ângulos pequenos. O termo «densidade electrónica» é frequentemente uti-

lizado para a diferença de densidade electrónica, o «contraste».



(a)



(b)

Fig. 2

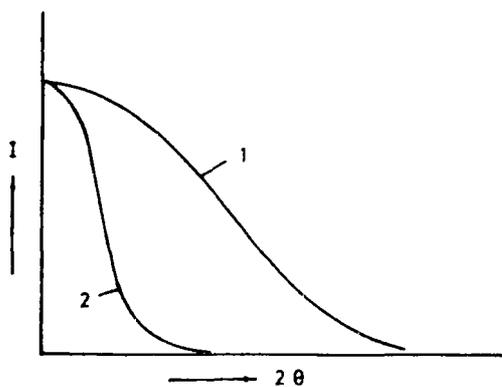


Fig. 3

Idealizemos uma solução diluída de partículas idênticas de densidade electrónica constante ρ , embebidas num meio de constante ρ_0 (solvente). Assim, apenas a diferença $\Delta\rho = \rho - \rho_0$ será relevante para a difracção. Se as partículas estiverem suficientemente afastadas uma das outras, é plausível supor que dão contribuições

independentes para a intensidade difractada de modo que apenas uma única partícula (designada pelo índice 1) necessita ser considerada. Estudando o assunto com mais pormenor, verifica-se que este facto é verdadeiro.

4. Algumas considerações sobre difusão por partículas

O caso mais simples é o de partículas que apresentam simetria esférica. Como todas as orientações no espaço são equivalentes, basta então calcular a amplitude, e depois elevá-la ao quadrado para obter a intensidade.

Para o caso especial de uma esfera (raio R_0 , volume V) de densidade uniforme, o resultado foi dado por Rayleigh (1911):

$$I_1(h) = (\Delta\rho)^2 V^2 \left[3 \frac{\sin h R_0 - h R_0 \cos h R_0}{(h R_0)^3} \right] \quad (6)$$

Embora deduzida apenas para um caso muito especial, a equação (6) apresenta todas as características típicas comuns a curvas de difracção produzidas por partículas que não sejam muito anisométricas.

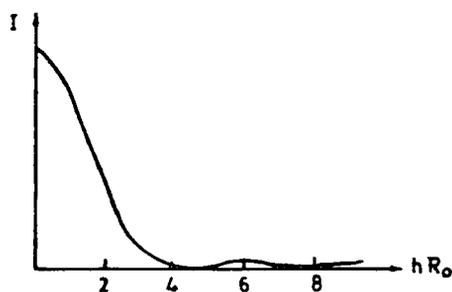


Fig. 4

O pico central compreende-se facilmente: todas as ondas secundárias estão em fase para $h=0$, e somam-se simplesmente. A amplitude deve, por conseguinte, ser igual ao número (Δn_e) de electrões em excesso, porque só o contraste com o meio é efectivo. Isto deve ser verdadeiro para qualquer partícula e não depende do tamanho e forma

$$I_1(0) = (\Delta\rho)^2 V^2 = (\Delta n_e)^2 \quad (7)$$

Para partículas não esféricas a intensidade só pode ser calculada por métodos numéricos. Este procedimento é muito facilitado por alguma simetria especial da partícula. Consideremos um centro de simetria que suporemos existir daqui em diante. O cálculo da amplitude é então simplificado porque a amplitude se torna real para qualquer orientação. O factor de fase $e^{-ih \cdot r}$ pode então ser substituído por $\cos h \cdot r$. Vem

$$F_1(h) = \Delta\rho \int dV \cos h \cdot r \quad (8)$$

$$I_1(h) = F_1^2$$

O integral deve estender-se a todo o volume da partícula. A intensidade observada determina-se então, tomando a média de F^2 para todas as orientações. Este procedimento é equivalente a conservar a partícula fixa e a rodar h com respeito a ela.

5. O problema e valor da análise para ângulos pequenos

O problema e valor da análise para ângulos pequenos consiste em deduzir o tamanho, forma, massa e mesmo a densidade de distribuição electrónica (estamos a referir-nos em particular a SAXS), a partir da curva de difusão. Devemos encontrar uma partícula modelo que é «equivalente na difusão» à partícula em solução, isto é, cuja curva de difusão concorda, dentro dos limites dos erros experimentais, com a curva experimental. Isto é particularmente verdadeiro se não apenas o máximo principal mas também máximos subsidiários, forem observados. Estes máximos subsidiários são frequentemente muito fracos, mas a sua posição, altura e forma são sensíveis a variações muito pequenas no modelo.

Para ver exactamente de que factores depende a difusão segundo ângulos pequenos, consideremos uma partícula de densidade electrónica $\rho(x)$. (O símbolo x é obviamente usado aqui para simplificar a notação). Definamos

um «factor de forma» desta partícula $s(\mathbf{x})$ (Ewald (1940)) que tem o valor 1 quando \mathbf{x} cai no interior da partícula e a valor 0 quando \mathbf{x} cai fora da partícula. A amplitude da radiação difundida por esta partícula é dada por

$$A_1(\mathbf{h}) = \int \rho(\mathbf{x}) s(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{x}} d\mathbf{x} \quad (9)$$

Sejam $A(\mathbf{h})$ e $S(\mathbf{h})$, respectivamente, as transformadas de Fourier de $\rho(\mathbf{x})$ e $s(\mathbf{x})$. Um teorema geral na teoria das transformações de Fourier estabelece que

$$A_1(\mathbf{h}) = \int A(\mathbf{y}) S(\mathbf{h}-\mathbf{y}) d\mathbf{y} \quad (10)$$

sendo \mathbf{y} a variável de integração. Dadas as dimensões da região na qual $s(\mathbf{x})$ é diferente de zero, a sua transformada, $S(\mathbf{h})$, está completamente determinada, e se a partícula tem dimensões da ordem de dezenas a centenas de diâmetros atômicos, $S(\mathbf{h})$ será diferente de zero apenas para valores muito pequenos de \mathbf{h} .

Consideremos agora a função $A(\mathbf{h})$. Se admitirmos, em primeira aproximação, que a amostra tem $\rho(\mathbf{x}) = K$ (constante), a transformada $A(\mathbf{h})$ actua como uma função delta de Dirac, sendo finita apenas para $\mathbf{h} = 0$ e nula para todos os outros valores de \mathbf{h} . No caso mais geral de um corpo homogéneo tal que $\rho(\mathbf{x})$ mostra periodicidades numa escala atômica ou molecular, a transformada $A(\mathbf{h})$ apresenta um grande número de picos. Todavia, todos estes picos, excepto o que corresponde a $\mathbf{h} = 0$, são produzidos para valores de \mathbf{h} bem fora do domínio em que $S(\mathbf{h})$ tem um valor não nulo. Então, como $A(\mathbf{y})$ é essencialmente uma função delta de Dirac centrada em $\mathbf{y} = 0$, pode inferir-se que em torno da origem do espaço recíproco, a amplitude $A_1(\mathbf{h})$ é simplesmente proporcional a $S(\mathbf{h})$ e a função $\rho(\mathbf{x})$ não intervém. A difusão em torno do centro é assim praticamente independente da ordem a curta distância dos átomos, dependendo apenas da forma exterior e dimensões da partícula.

Foi nos anos da década de 1930 que experimentalmente se observou que certas amostras produzem uma intensa e contínua difusão para ângulos inferiores a cerca de 2° , sem originar o usual tipo de efeitos de difracção encontrados nas fotografias de raios X. O efeito foi primeiramente observado para certas variedades de carvões finamente divididos, e várias outras substâncias, tendo todas em comum a característica de se apresentarem como finas partículas de tamanho submicroscópico (ou heterogeneidades na matéria dessa ordem de grandeza).

6. Aproximação de Guinier

Do que já foi exposto inferiu-se (fórmula (7)) que para a parte central existe uma aproximação universal para todas as partículas. Esta foi encontrada em primeiro lugar por Guinier (1939)

$$I_1(\mathbf{h}) = (\Delta n)^2 e^{-h^2 R^2/3} \quad (11)$$

com o «raio de giração» R como único parâmetro. Sendo r a distância do electrão ao centro de gravidade temos

$$R = \sqrt{r^2} \quad (12)$$

O papel da «massa» é desempenhado pelos electrões evidentemente. (Para uma esfera de raio R_0 é $R^2/3 = R_0^2/5$).

A fórmula de Guinier estabelece-se facilmente. Consideremos a amplitude de uma partícula orientada, tal como dada por (8)

$$F_1(\mathbf{h}) = \Delta\rho \int dv \cos \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}$$

Para a parte central bastará desenvolver $\cos \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}$ numa série de potências

$$1 - \frac{(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})^2}{2} + \dots \quad (13)$$

O integral de volume toma então a forma

$$V \left\langle 1 - \frac{(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})^2}{2} + \dots \right\rangle \quad (14)$$

onde a média é tomada com \mathbf{h} fixo e \mathbf{r} a variar em todo o volume. Em coordenadas cartesianas temos

$$\mathbf{h} \cdot \mathbf{r} = h (x\alpha + y\beta + z\gamma) \quad (15)$$

onde x, y, z são as componentes de \mathbf{r} e α, β, γ são os cossenos directores de \mathbf{h} . Ao elevar ao quadrado e tirar a média, os produtos mistos como xy são iguais a zero, se se tomar o centro de massa como origem. Vem finalmente

$$\frac{\langle (\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})^2 \rangle}{2} = h^2 (\bar{x}^2 \alpha^2 + \bar{y}^2 \beta^2 + \bar{z}^2 \gamma^2) \quad (16)$$

Este resultado deve ser substituído na série de potências (14), a amplitude então elevada ao quadrado para dar a intensidade e finalmente deve tomar-se a média para todas as orientações.

$$I_1(\mathbf{h}) = (\Delta\rho)^2 V^2 \left\langle 1 - h^2 \langle \bar{x}^2 \alpha^2 + \bar{y}^2 \beta^2 + \bar{z}^2 \gamma^2 \rangle + \dots \right\rangle$$

Vem

$$I_1(\mathbf{h}) = (\Delta n_e)^2 \left(1 - h^2 \frac{\bar{r}^2}{3} + \dots \right) \quad (17)$$

com base no facto de que

$$\langle \alpha^2 \rangle = \langle \beta^2 \rangle = \langle \gamma^2 \rangle = \frac{1}{3}$$

$$\bar{r}^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2$$

A série de potências (17) está de acordo com a aproximação de Guinier até ao termo em h^2 ,

independentemente do tamanho e simetria da partícula.

A fórmula de Guinier dá resultados surpreendentemente bons na maioria dos casos. Só para partículas muito anisométricas deve ser substituída por outra aproximação.

7. Conclusão

Actualmente o método de análise de estruturas por SAXS e SANS está amplamente desenvolvido tanto do ponto de vista teórico como experimental. Técnicas de análise de dados sofreram um avanço considerável durante as últimas duas décadas com a utilização dos computadores.

Para concluir diremos apenas que para relacionar os aspectos microscópico e macroscópico das propriedades das ligas metálicas amorfas é necessário conhecer a ordem a média e a longa distância (10Å a 1000Å tipicamente). Os neutrões produzidos por um reactor de fluxo elevado fornecem mais facilmente valores absolutos do que os raios X, e dão a possibilidade de estudar igualmente as propriedades magnéticas. Muitas das propriedades destas ligas se podem explicar por um modelo de «bulles» o que requer a aplicação da teoria que aqui foi sucintamente abordada.

REFERÊNCIAS

- A. GUINIER e G. FOURNET — Small-Angle Scattering of X-rays, John Wiley & Sons (1955).
 Ed. O. GLATTER e O. KRATKY — Small-Angle X-ray Scattering, Academic Press (1982).
 D. GUIMARÃES, M. SANQUER, R. TOURBOT, M. C. BELLISSENT-FUNEL e B. BOUCHER — Proceedings of the Symposium on Magnetic Properties of Amorphous Metals, Benalmadena, Espanha 25-29 Maio 1987; eds. A. Hernando, V. Madurga, M. C. Sanchez e M. Vasquez.