

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  $\phi$  que depende da posição do electrão no espaço. É conveniente representar uma única onda secundária na forma complexa:  $ei\phi$ . O cálculo de  $\phi$  está ilustrado na Fig. 1.

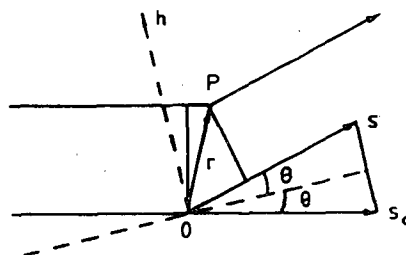


Fig. 1

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

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

( $\lambda$  — 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  $\theta$ ).

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  $e^{-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i}$ . 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.

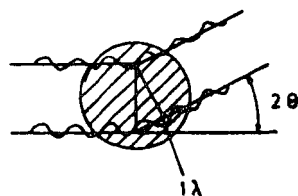
### 3. Difusão segundo ângulos pequenos

As técnicas de SAXS e SANS são hoje correntes para a investigação de estruturas não periódicas com dimensões de  $10\text{Å}$  a alguns milhares de  $\text{Å}$ . 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.

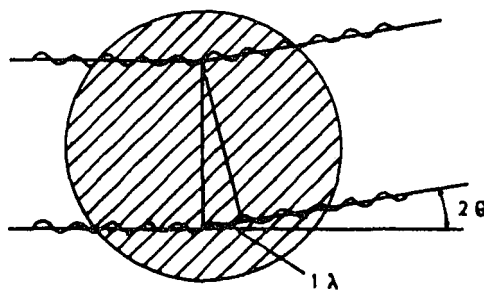
Consideremos a Fig. 2 e a Fig. 3.

A Fig. 2 (a) mostra uma partícula esférica. Supomos que ondas difundidas a partir dos dois pontos indicados, segundo um ângulo de  $2\theta$ , apresentam uma diferença de percurso  $1\lambda$ . 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  $\lambda$ . Agora, diferenças de caminho de  $1\lambda$  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  $\lambda$  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

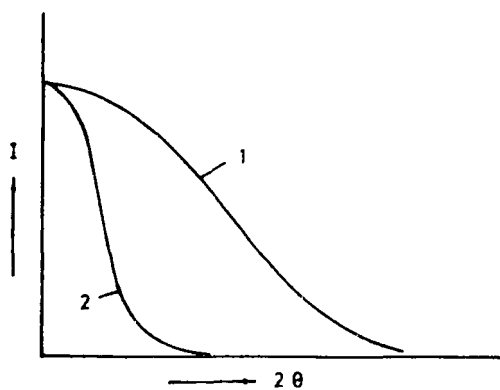


Fig. 3

Idealizemos uma solução diluída de partículas idênticas de densidade electrónica constante  $\rho$ , embebidas num meio de constante  $\rho_0$  (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.

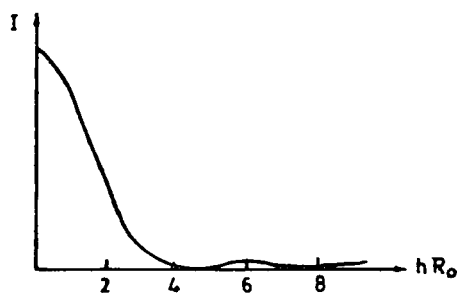


Fig. 4

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  $(\Delta n_e)$  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  $2^\circ$ , 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  $\alpha, \beta, \gamma$  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.