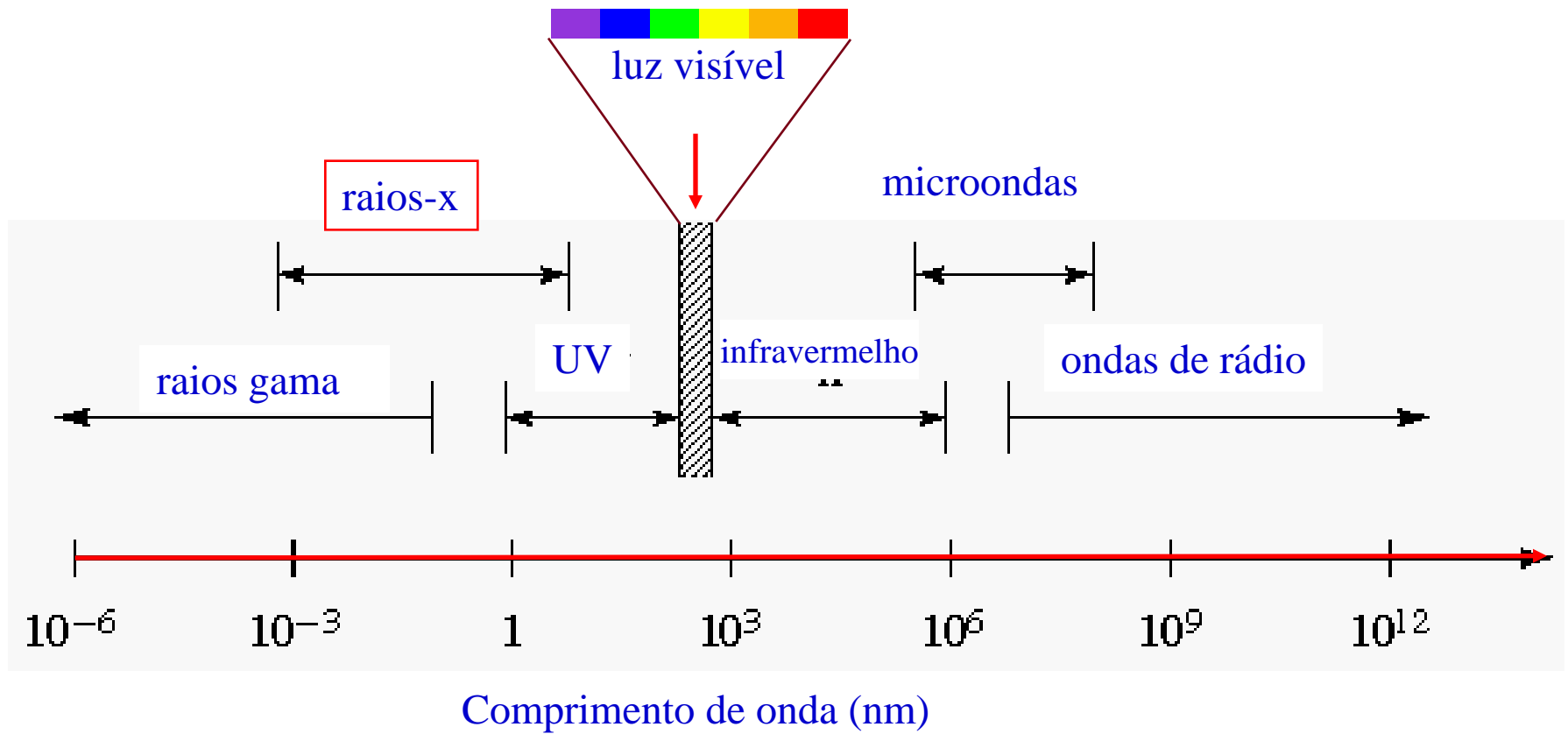




MINISTERIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE SANTA CATARINA
CAMPUS LAGES

Difração de Raios X

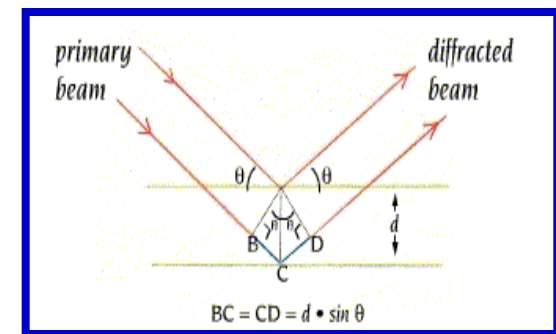
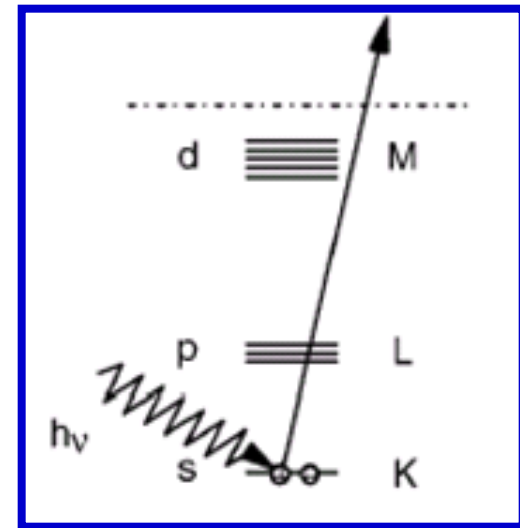
O espectro eletromagnético



Raios X

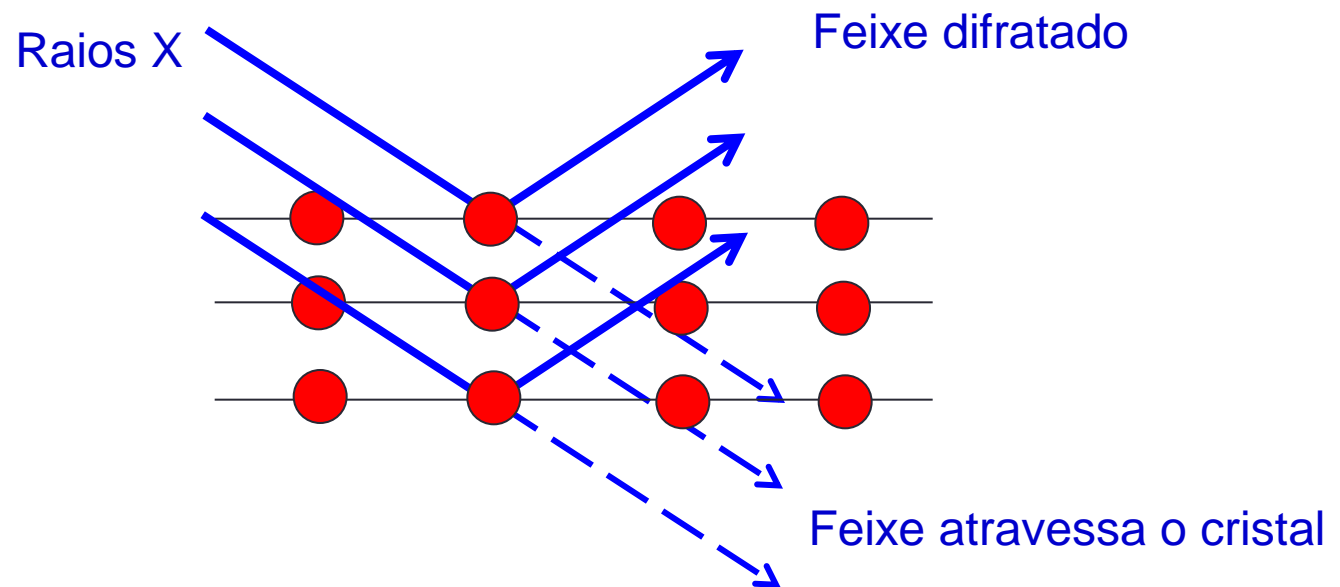
Absorção, um fóton de energia é absorvido promovendo elétrons a níveis superiores ou fora do átomo

Difração se produz quando a direção de propagação de um fóton é difratado um determinado angulo



DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética, provocada pela interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material .

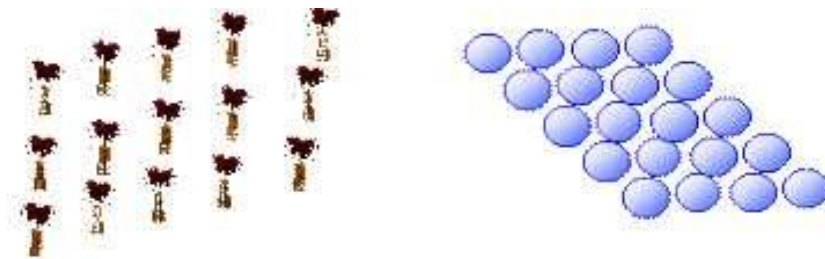


Condições básicas

Fenômeno da Difração

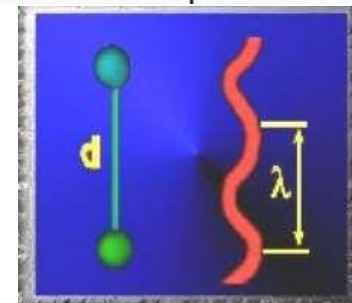
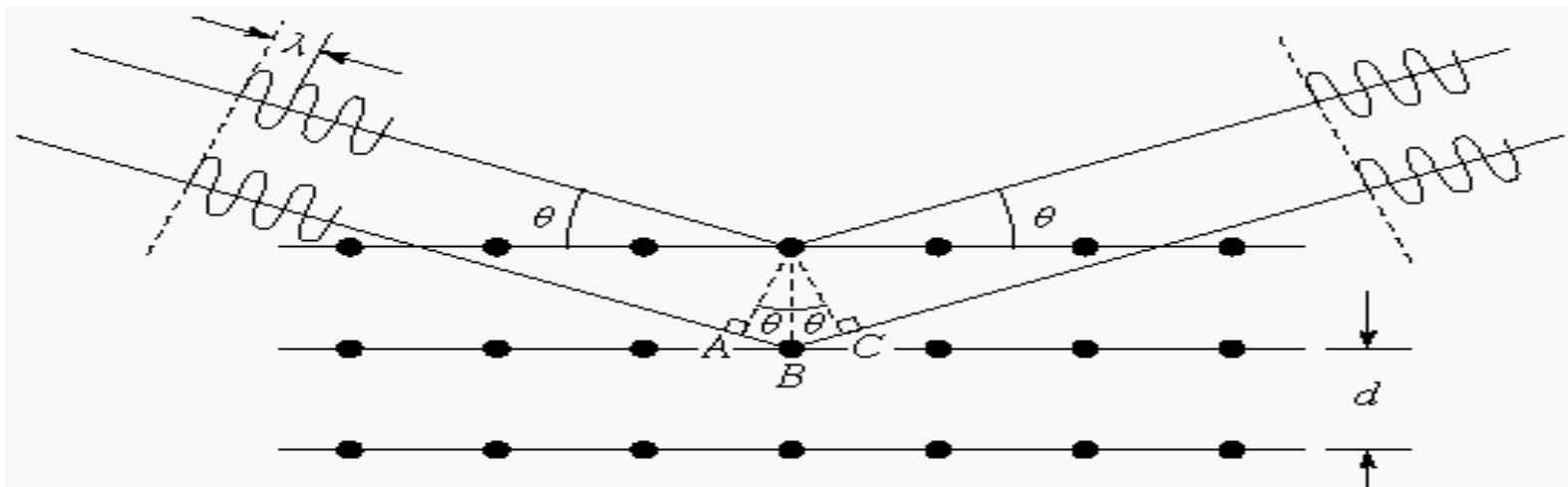
1

O material (objeto difrator) tem que ser periódico

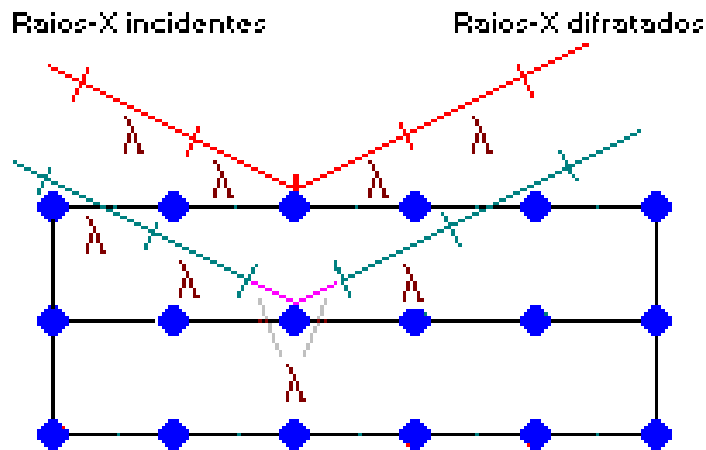


2

O tamanho da periodicidade dos átomos (espaçamento, d) desse material tem que ser do ordem do comprimento de onda (λ) da radiação utilizada

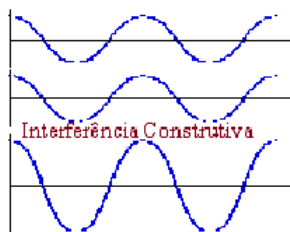


Dois raios que incidem em planos vizinhos, com comprimento de onda λ

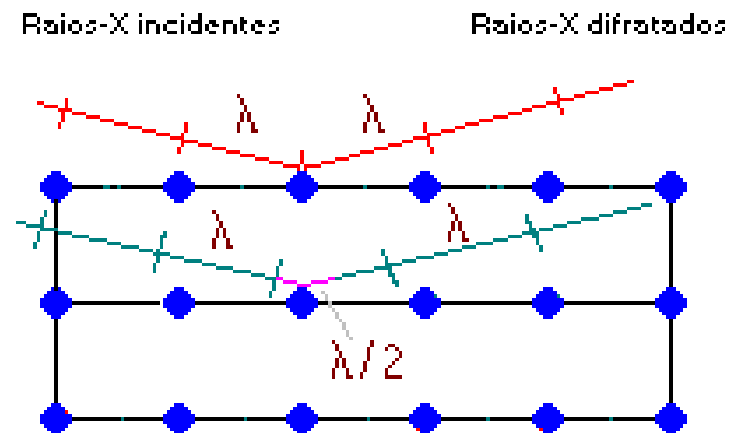


Diferença entre os dois caminhos (cor rosa) = λ

Fotons saem em fase e suas ondas se reforçam

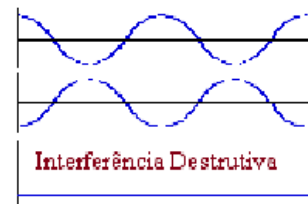


Sinal, raio difratado intenso



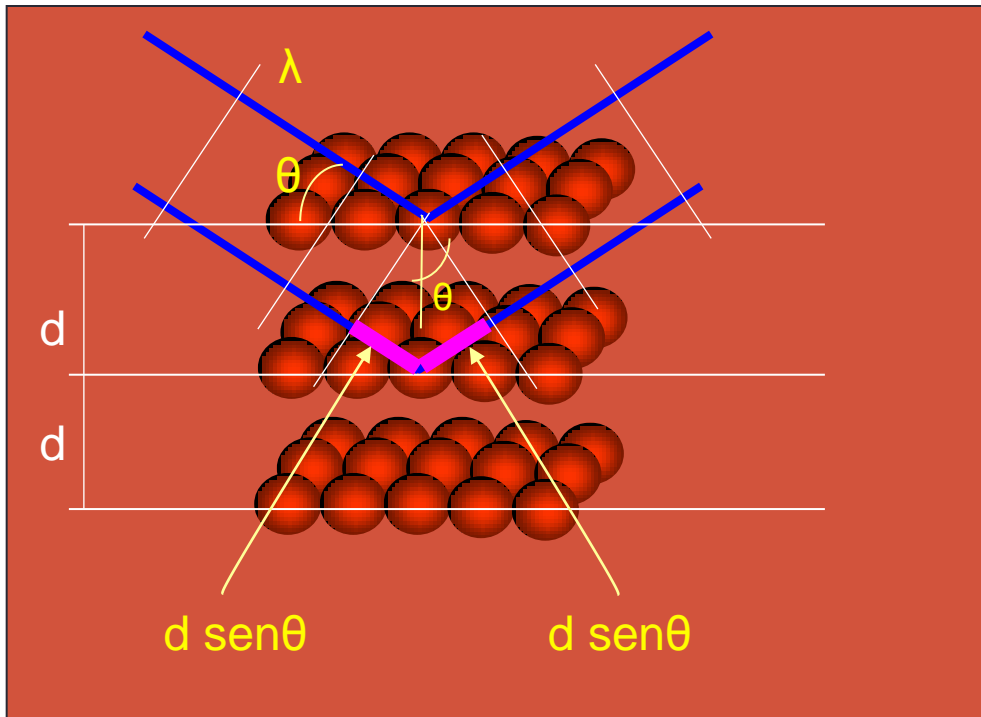
Diferença de caminhos é menor = $\frac{1}{2} \lambda$

Fotons dispersados se cancelam entre si, ondas que não estão em fase



Não sinal, $I = 0$

Lei de Bragg (1913)



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

Parâmetro experimental:

λ - Comprimento de onda da radiação (1.54 A $K\alpha$ Cu)

Parâmetros da amostra:

d - distância entre planos atômicos

θ - orientação desses planos em relação ao feixe, ângulo de Bragg

n - ordem de difração (numero inteiro 1,2,3)

Quem cumpre essas condições?

Material



Materiais cristalinos
(rede cristalina)
 $d = 5 - 15 \text{ \AA}$

Radiação Incidente



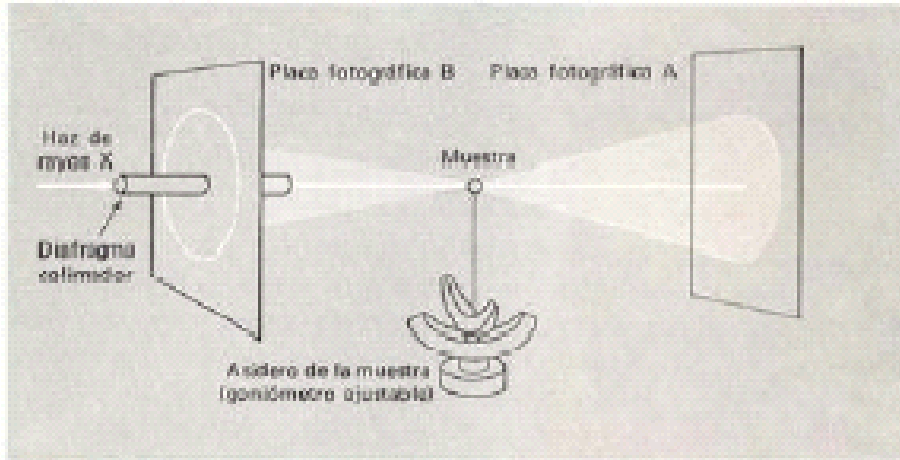
Raios X
 $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$

Exemplo

Cristal típico \longrightarrow 5 - 15Å

Emissões dos tubos de Mo e Cu \longrightarrow Mo ($\lambda=0.7 \text{ \AA}$) y Cu ($\lambda =1.5 \text{ \AA}$)

Técnica de DRX

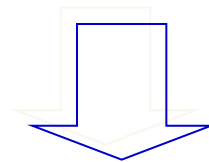


A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado.

Estudar os efeitos causados pelo material sobre esse feixe de radiação

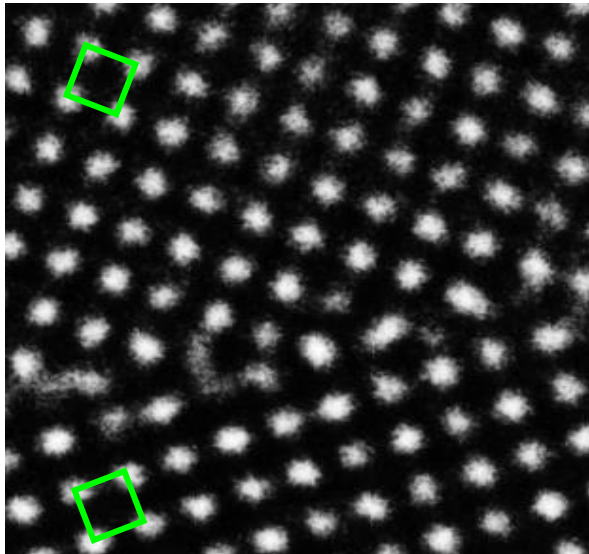


Determinar experimentalmente a estrutura cristalina do material

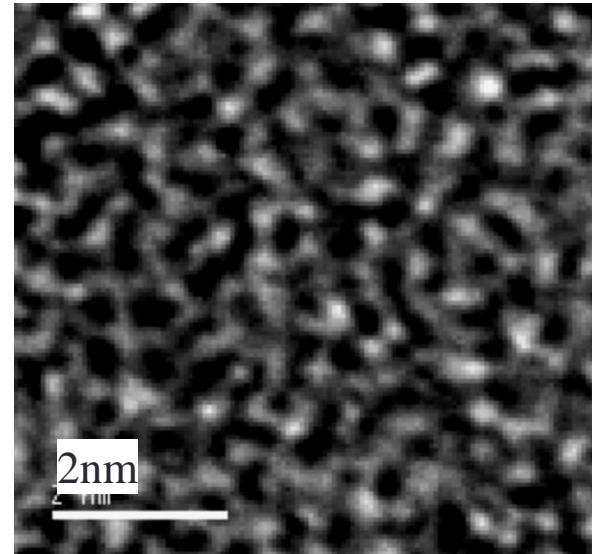


CRISTAL

- Estes materiais **cristalinos**, têm uma estrutura altamente organizada, em contraposição aos materiais **amorfos**



Fronteira entre dois cristais de TiO_2 .

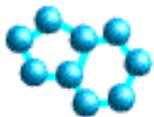


Carbono amorfo.

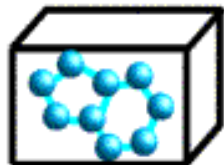
Cela Unitária

Estrutura geométrica básica (menor tijolo) que repetido no espaço gera a rede cristalina

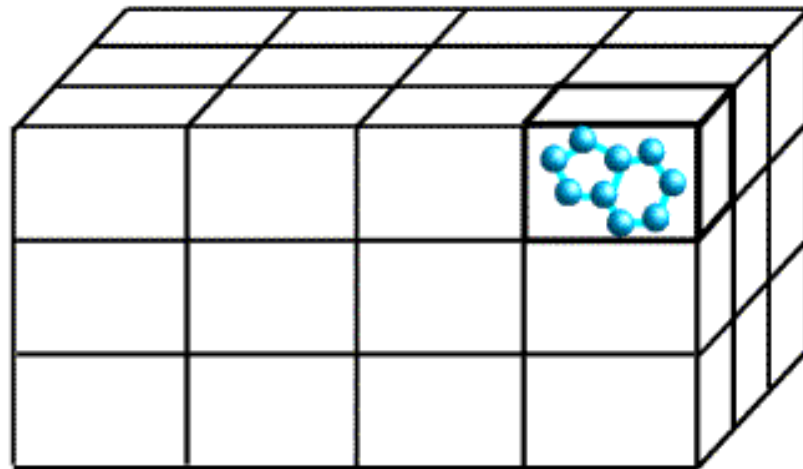
molecule



unit cell

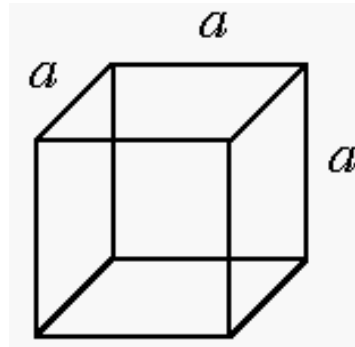
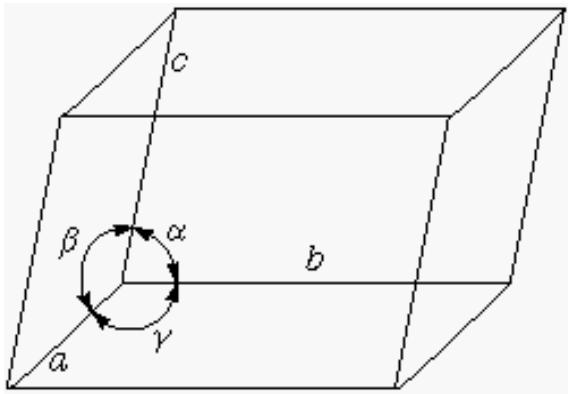


crystal

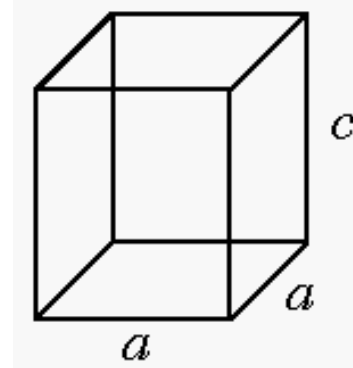


Os 7 Sistemas Cristalinos

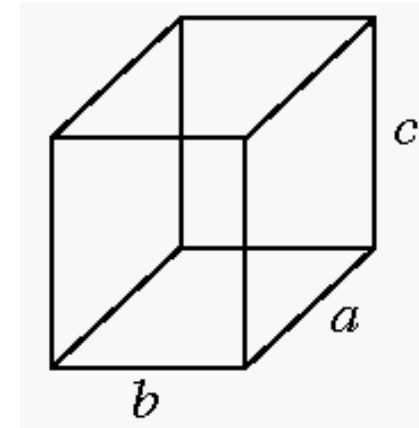
- Existem 7 tipos de células unitárias que preenchem totalmente o espaço



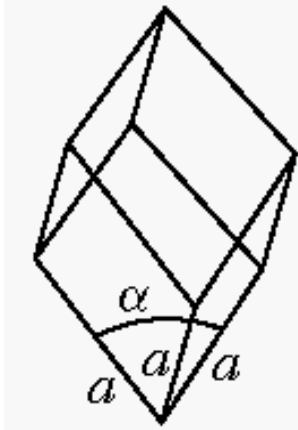
Cúbica
 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



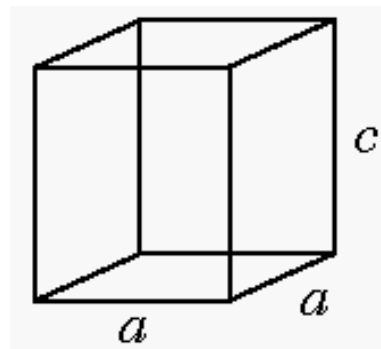
Tetragonal
 $a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



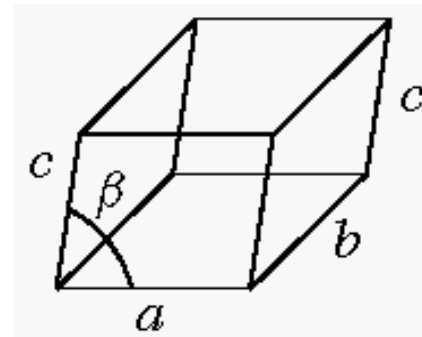
Ortorrômbica
 $a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



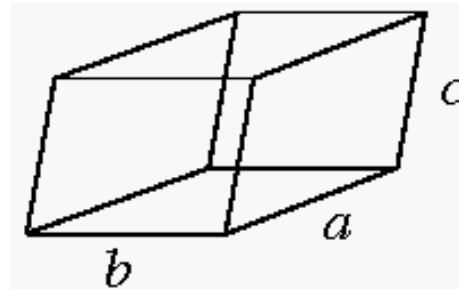
Romboédrica
 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$



Hexagonal*
 $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$

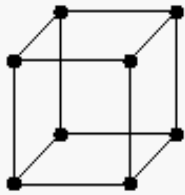


Monoclínica
 $a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$

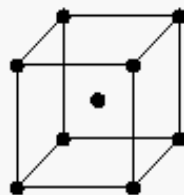


Triclínica
 $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

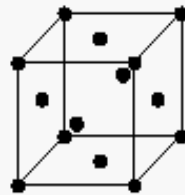
As 14 Redes de Bravais



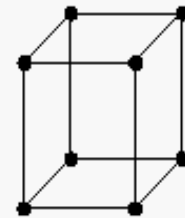
Cúbica Simples



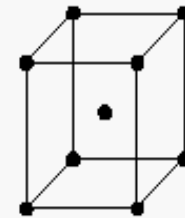
Cúbica de Corpo Centrado



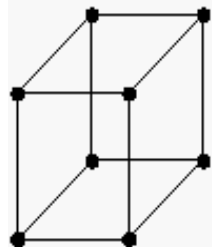
Cúbica de Face Centrada



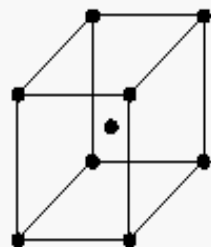
Tetragonal Simples



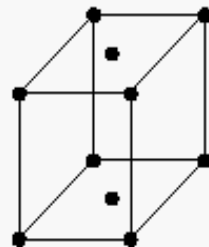
Tetragonal de Corpo Centrado



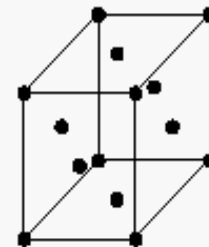
Ortorrrômbica Simples



Ortorrrômbica de Corpo Centrado



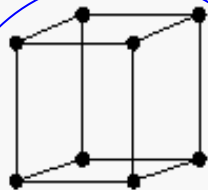
Ortorrrômbica de Base Centrada



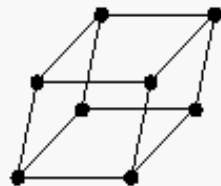
Ortorrrômbica de Face Centrada



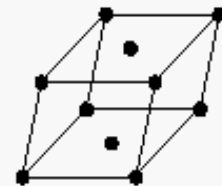
Romboédrica Simples



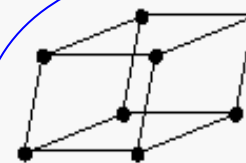
Hexagonal



Monoclínica Simples



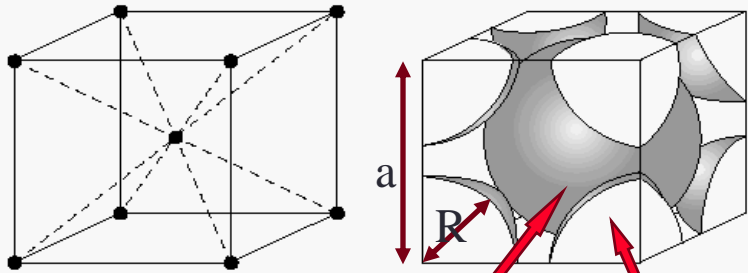
Monoclínica de Base Centrada



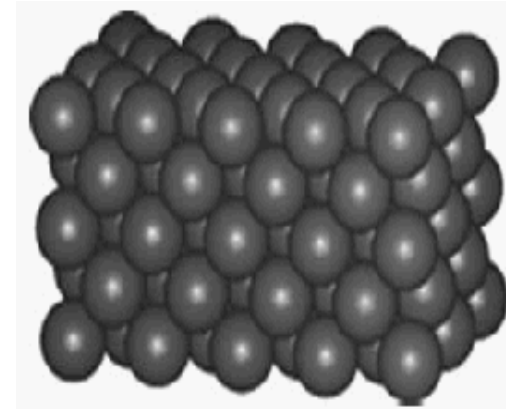
Triclínica

Estas Redes de Bravais representam os átomos como esferas rígidas que se tocam. As esferas encontram-se colocadas na cela unitária

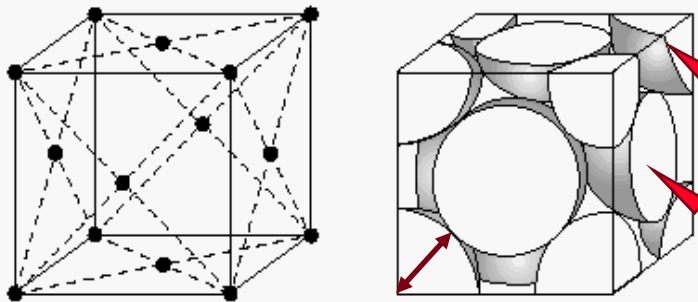
ccc



1 átomo inteiro 1/8 de átomo

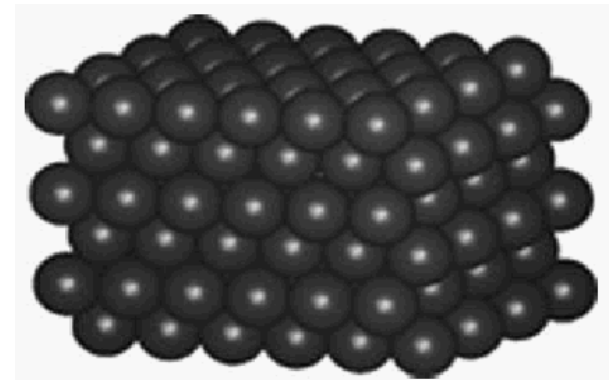


cfc



1/8 de átomo

1/2 átomo

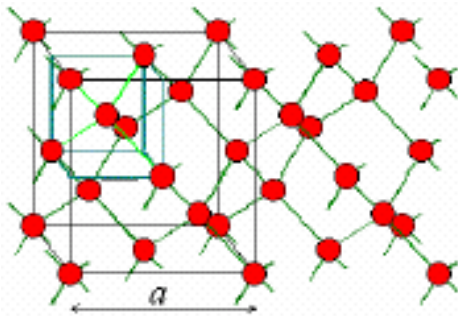


Amostras Cristalinas

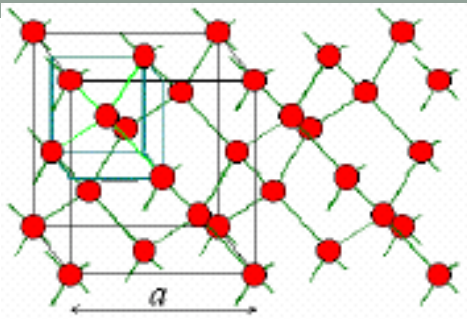
- Monocristais
- Policristais

Monocristais

Os **monocristais** são compostos sólidos de átomos organizados num modelo periódico tridimensional que se estende por todo o material.



Amostra é uma rede única (**monocristal**),

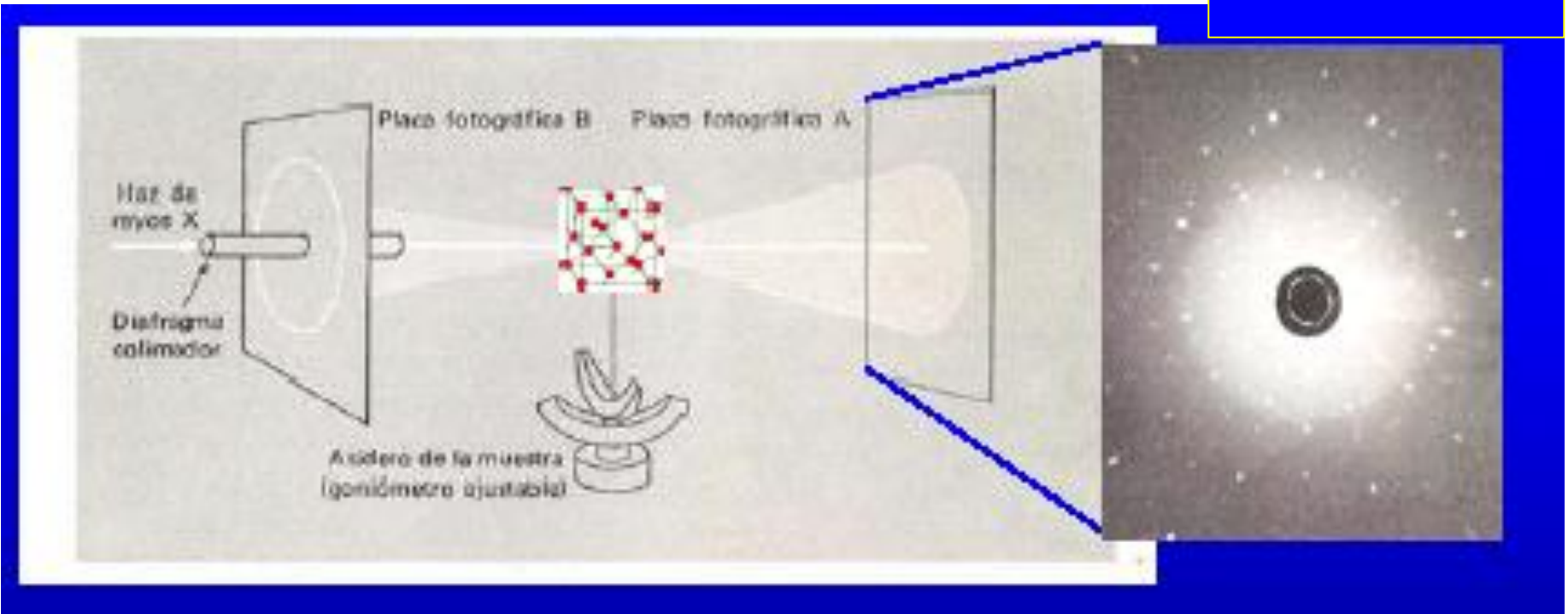


Monocristais

Técnica de Laue, 1912

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda.$$

Monocristal



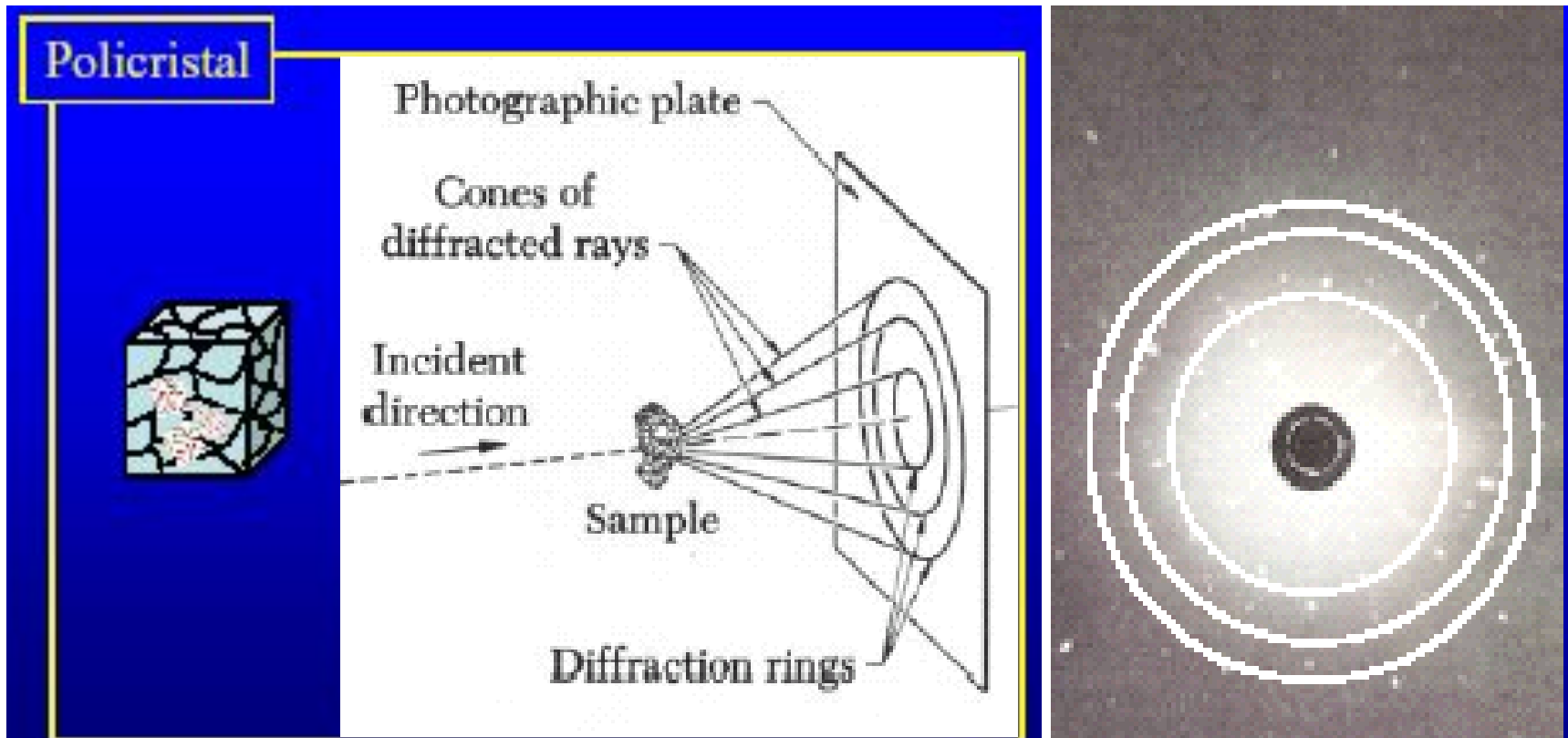
Policristais

Os policristais são sólidos formados por muitos pequenos monocristais (partículas) com diferentes orientações.



Policristais

Este método foi criado por Debye e Scherrer em 1916. É a técnica mais simples para se obter dados de difração de raios – X. Em vez de um único cristal com orientação definida em relação ao feixe de raio – X utiliza-se uma pequena quantidade de amostra (pó). ± 100 mg, finamente divididos e orientados ao acaso.



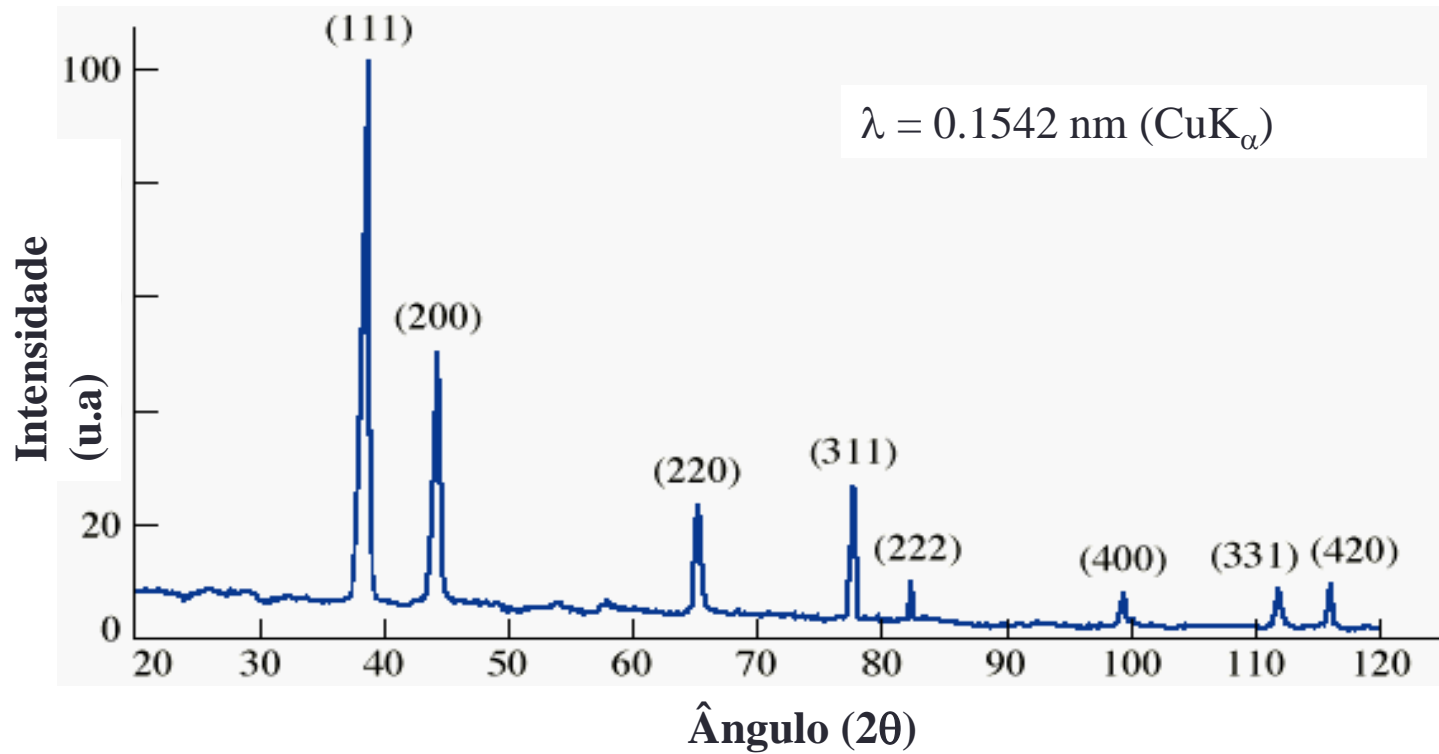
Equipamento utilizado

Difratômetro

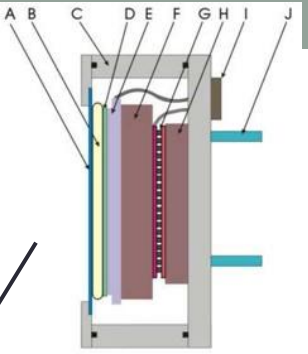
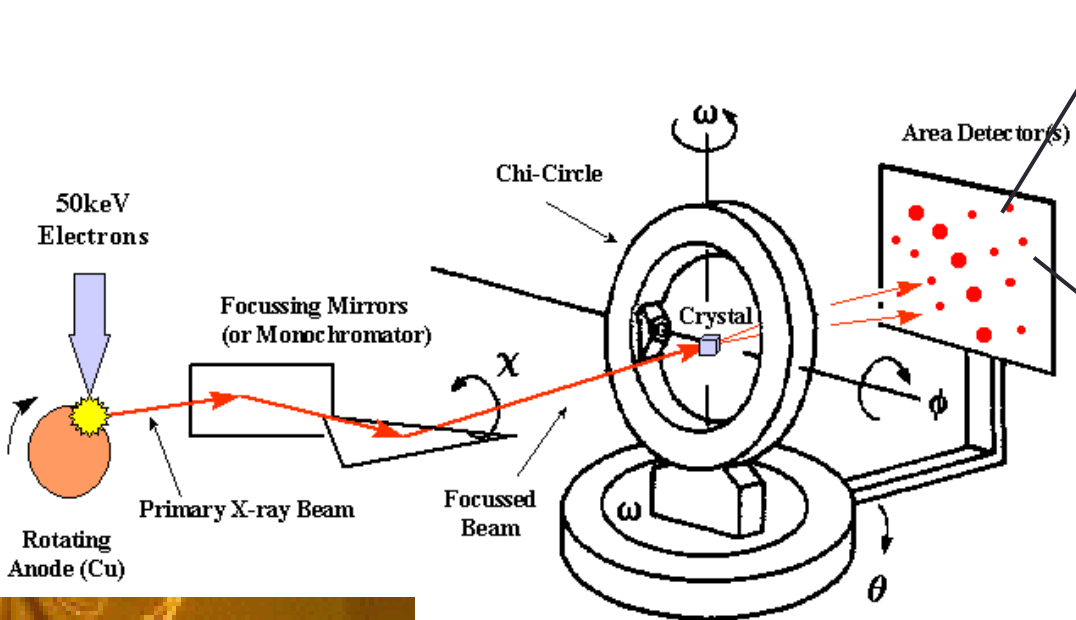
No difratômetro, se obtém um registro gráfico das sinais que as reflexões originam em detectores eletrônicos de radiação.

Difratômetro:

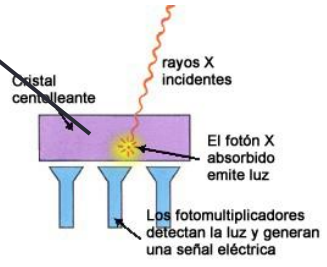
Saída: Difratoograma



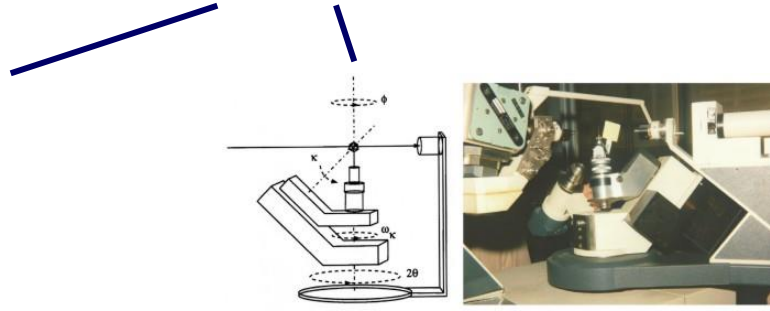
Difratômetro



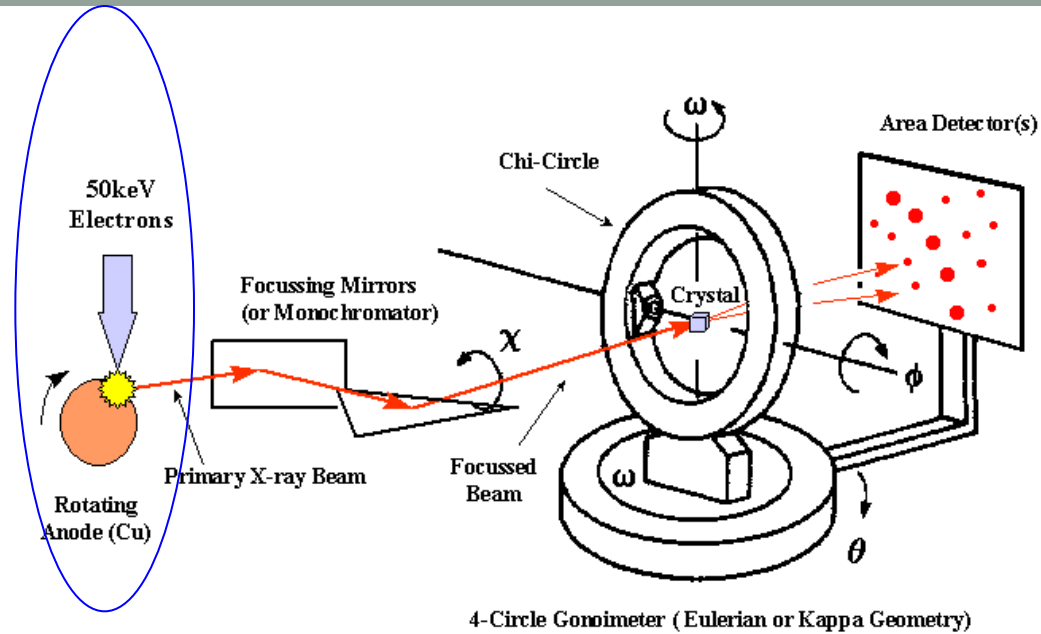
- A. Ventana de Be
- B. Bolsa de mylar
- C. Carcasa
- D. Conversor de rayos X
- E. CCD
- F. Bloque de Cu
- G. Refrigerador
- H. Intercambiador de calor
- I. Conector eléctrico
- J. Circuito de refrigeración



4-Circle Goniometer (Eulerian or Kappa Geometry)



Fonte de Raios X



Raios X monocromáticos: Elétrons acelerados golpeiam um anodo metálico que emite raios X.

RAIOS - X

Produzidos por elétrons de alta velocidade que são freados bruscamente por colisões com átomos.

Para produção de raios-x, necessita-se de

- Gerador de Elétrons
- Acelerador de Elétrons
- Alvo ou anteparo (emissor dos raios-x)

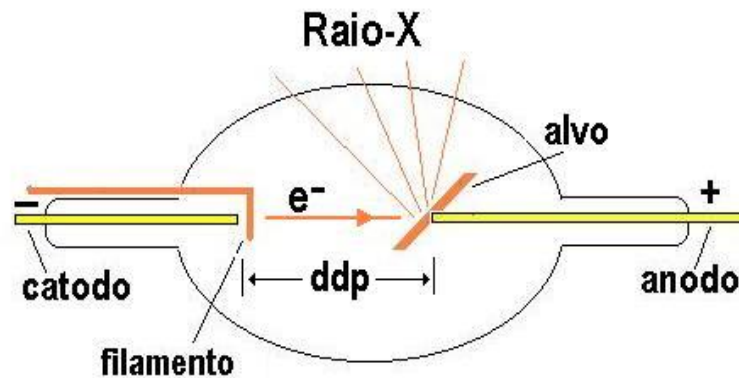
ACELERADOR DE ELÉTRONS

- Sistema cátodo + ânodo estabelecendo uma ddp elevada, para acelerar os elétrons contra o alvo.

ALVO OU ANTEPARO

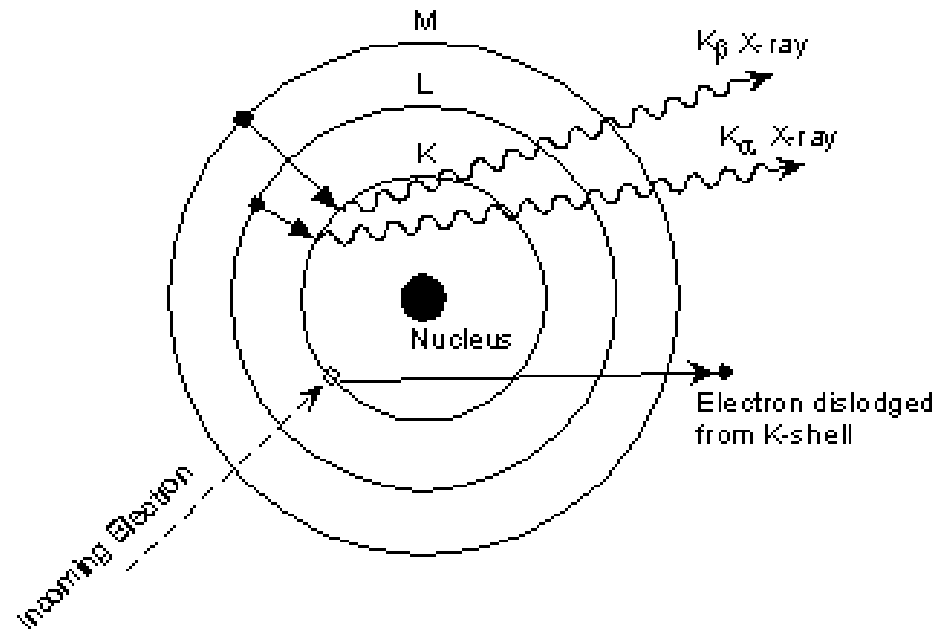
- Utilizado para deter (por choques) os elétrons transformando suas energias cinética em energia radiante.

- O GERADOR

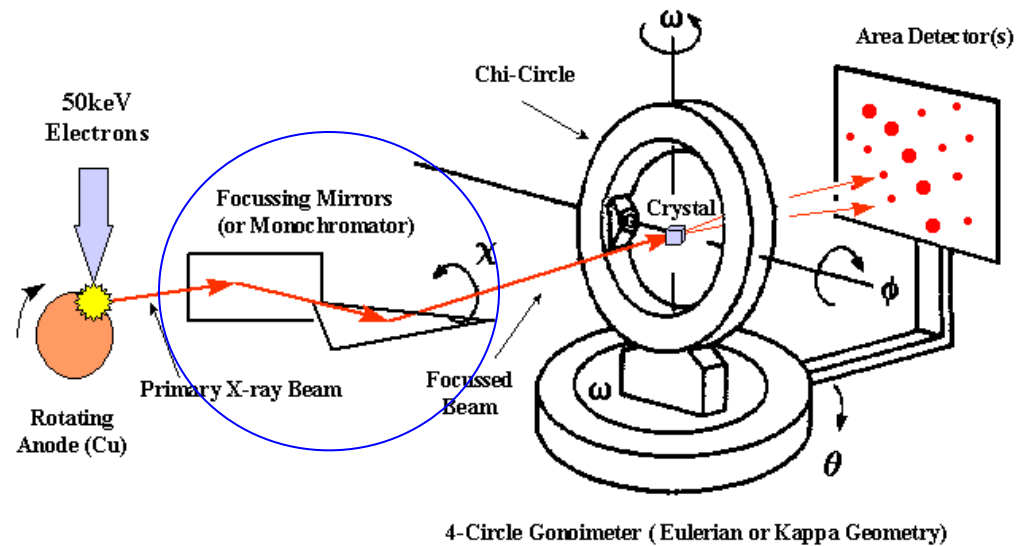


Produção de raios x

Da mesma forma que um fóton é emitido quando um elétron da camada mais externa de um átomo (elétron de valência) decai de um nível de energia mais alto (nível excitado) para outro de energia mais baixo, um fóton de energia na faixa do raio x é emitido quando as transições do elétron envolvem camadas mais internas do átomo

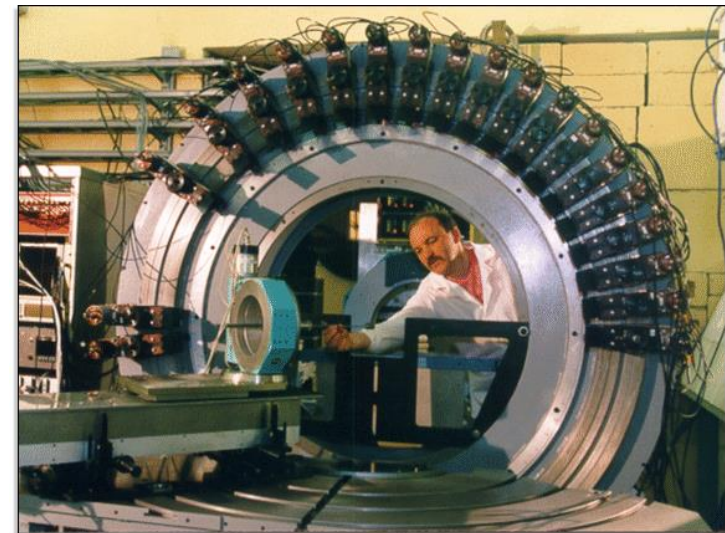
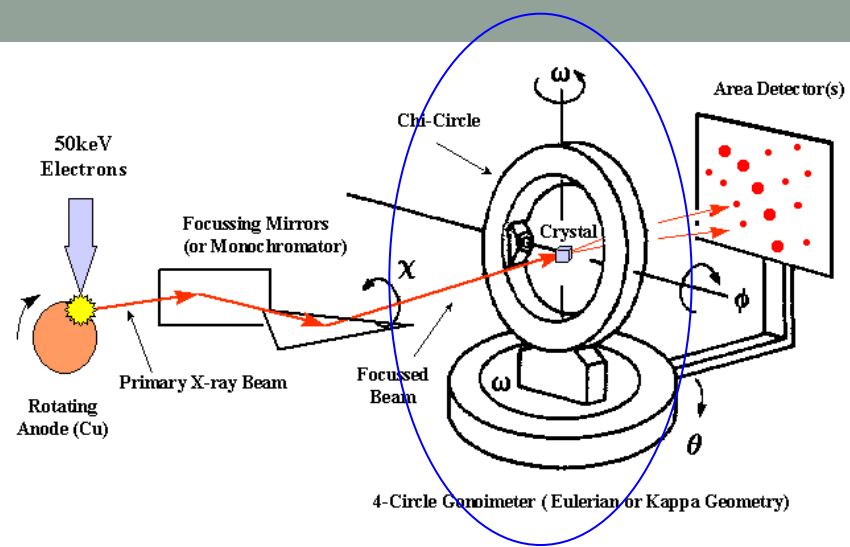


Monocromador



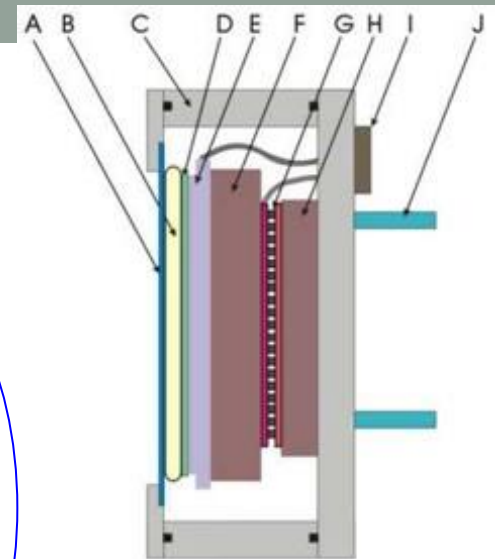
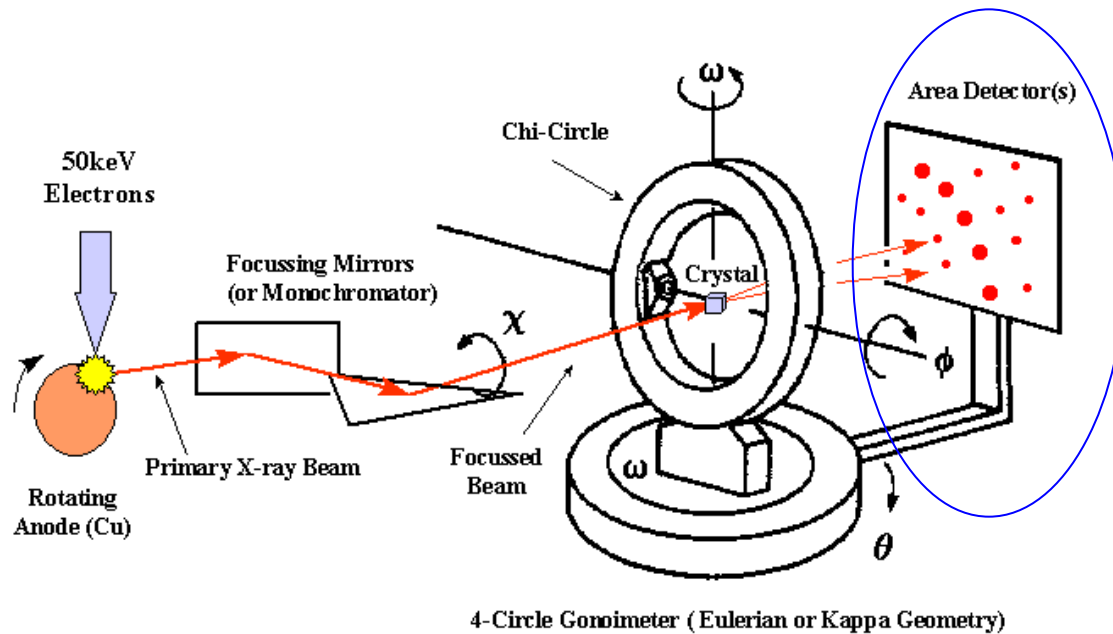
Prover um feixe de luz monocromática com um comprimento de *onda* e *uma amplitude determinadas*.

Goniômetro



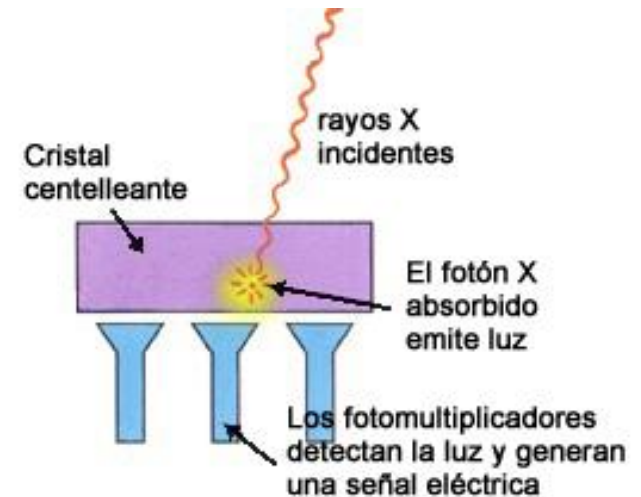
Orienta o cristal para que os raios X incidam sobre todos os planos (da cela unitária) que cumprem com a Lei de Bragg e geram feixes refratados.

Detectores



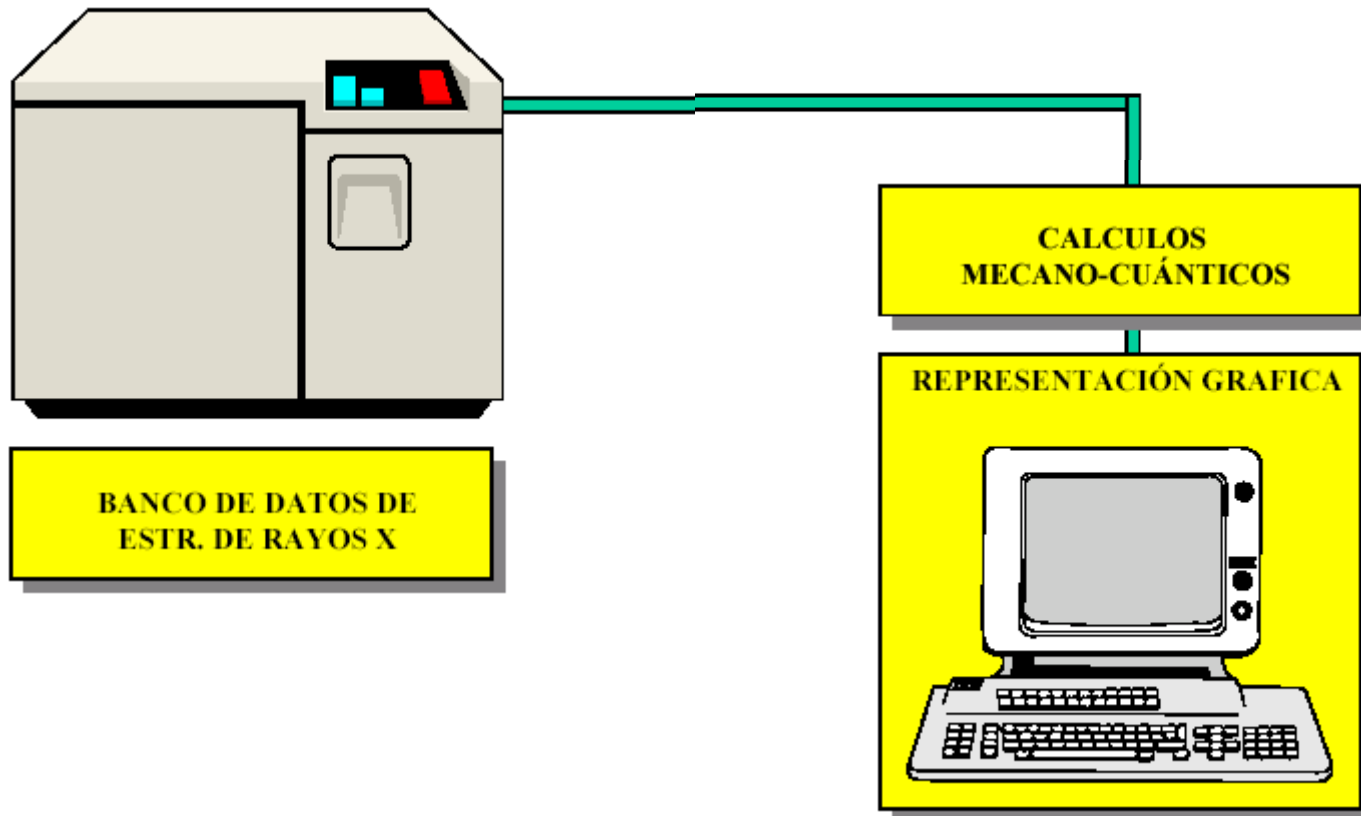
Esquema de un detector tipo CCD

- A. Ventana de Be
- B. Bolsa de mylar
- C. Carcasa
- D. Conversor de rayos X
- E. CCD
- F. Bloque de Cu
- G. Refrigerador
- H. Intercambiador de calor
- I. Conector eléctrico
- J. Circuito de refrigeración

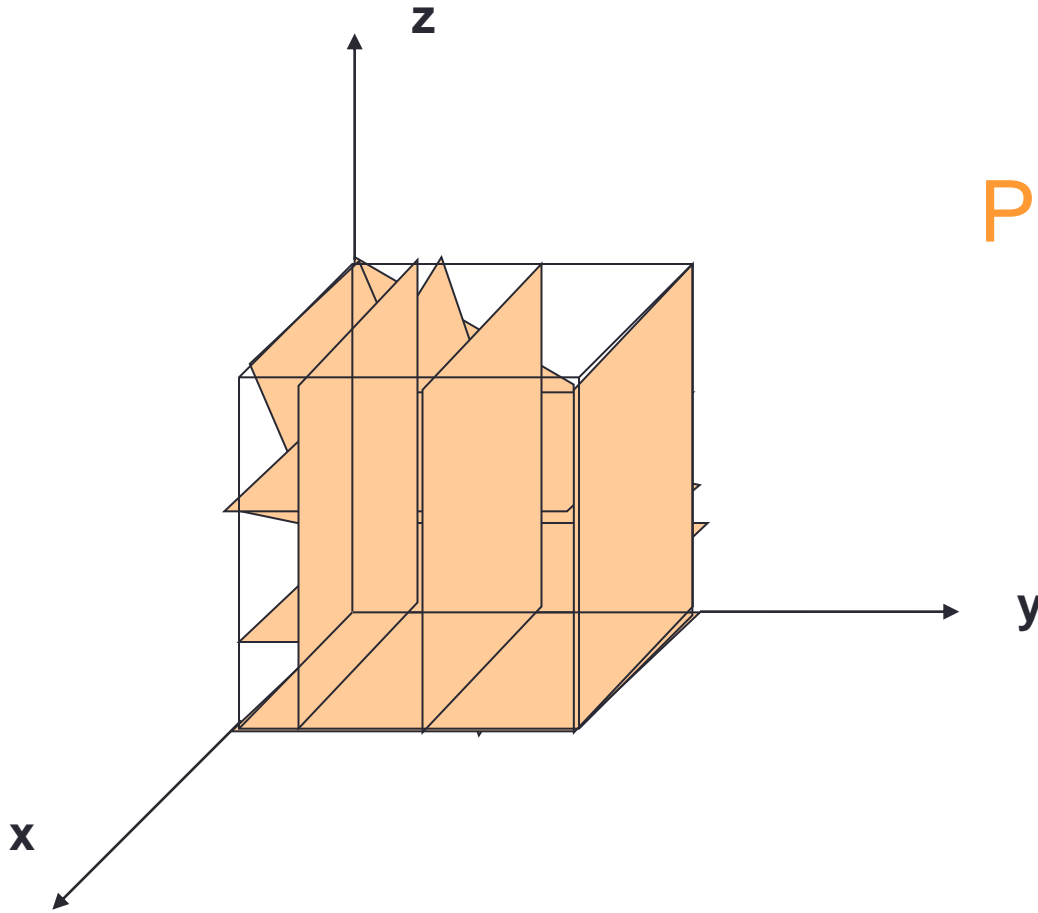


Os detectores de raios X operam em modo de contadores de fótons

Difratômetro de raios X



Plano de rede

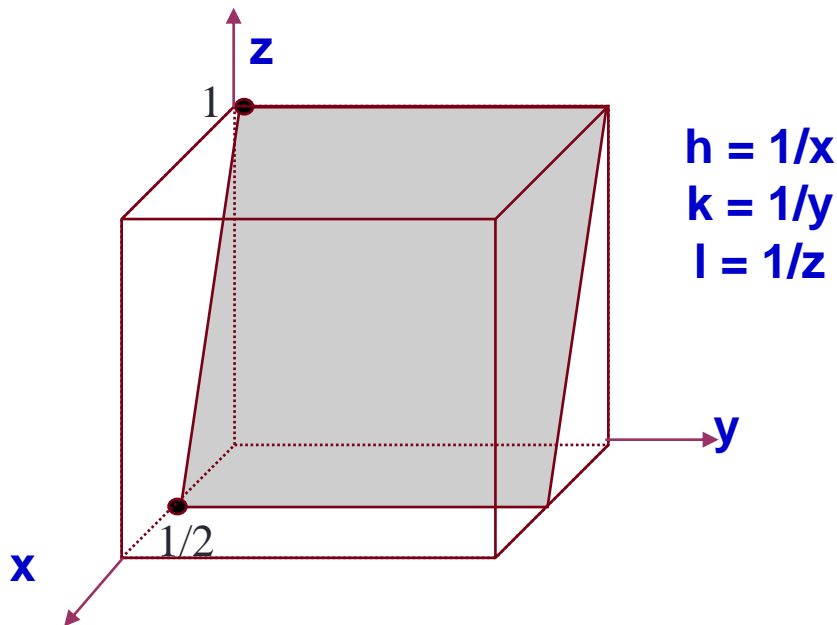


Para poder descrever a estrutura cristalina (cela unitária) definem-se Planos de Rede.

Índices de Miller

Notação para definir os planos de rede

- Obtém-se as intersecções do plano com os eixos.
- Obtém-se o inverso das intersecções (coordenadas do espaço recíproco). ▶
- Multiplica-se para obter os menores números inteiros.



Intersecções: $1/2, \infty, 1$

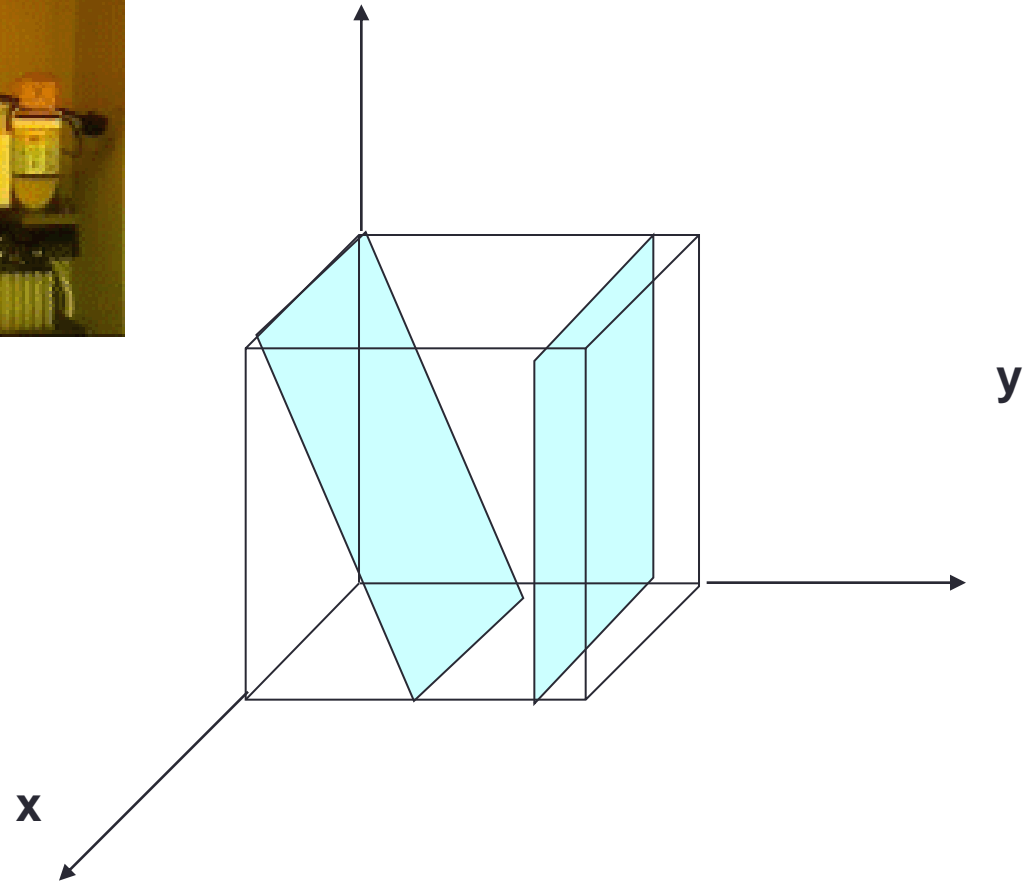
Inversos: $2, 0, 1$ (coordenadas do espaço recíproco)

Índices de Miller: (201)



Parâmetros de rede

Experimento de Difração de Raios X

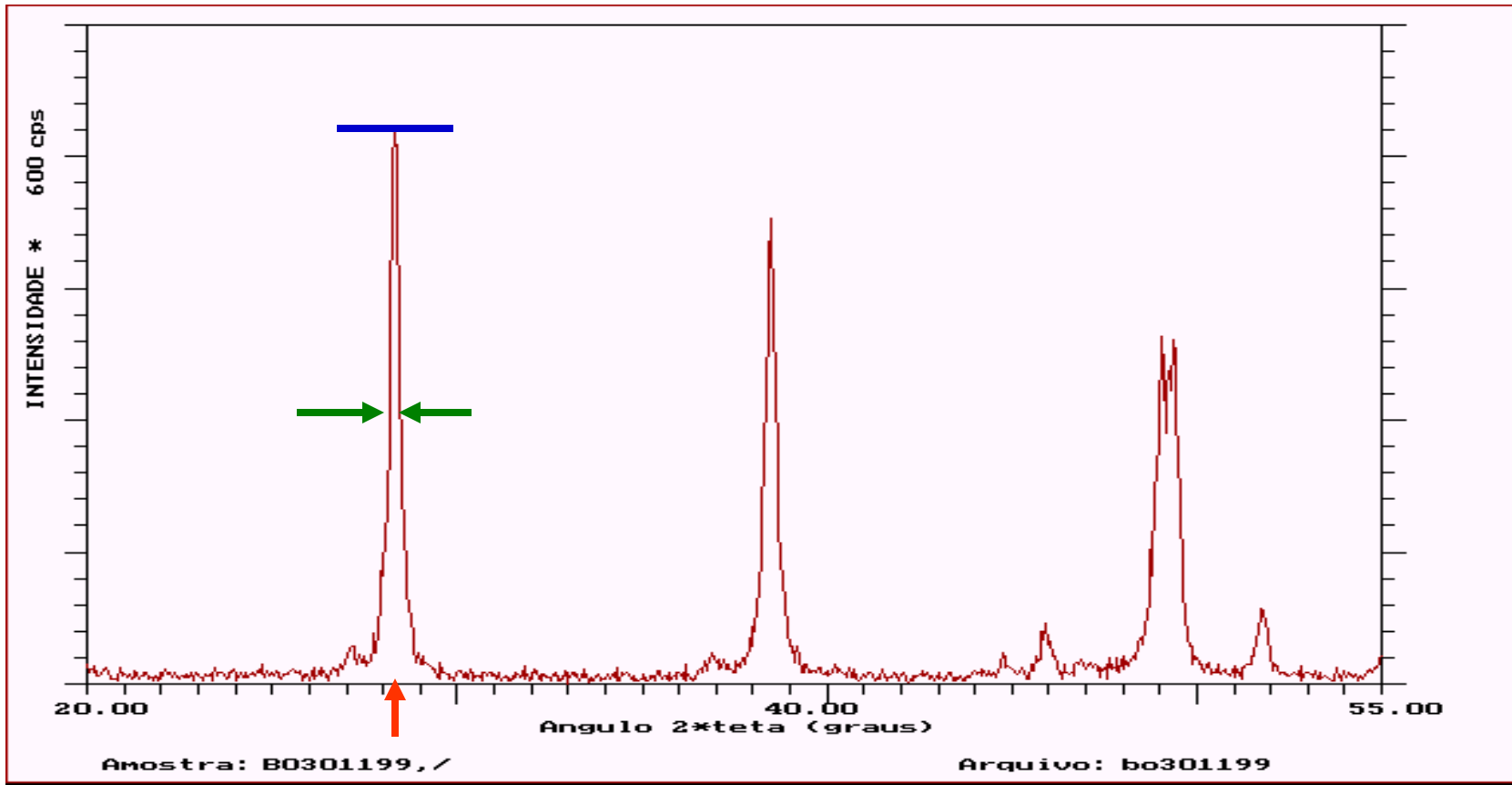


h	k	L	Int
2	10	1	326.58
3	10	1	1644.72
4	10	1	3228.45
5	10	1	1279.83
6	10	1	320.48
7	10	1	775.63
8	10	1	1344.55
9	10	1	431.73
10	10	1	1760.14
11	10	1	709.18
12	10	1	20.37
13	10	1	408.72
14	10	1	51.36
15	10	1	114.72
16	10	1	776.26
17	10	1	87.57
18	10	1	30.93
0	11	1	99.30
1	11	1	2258.68
2	11	1	770.18

O que é importante observar no difratograma?

- Intensidade relativa
- Parâmetro de rede (h,k,l)
- Tamanho do cristalito
- Distância interplanar

Intensidade Relativa



Posição

2θ

Intensidade Relat.

I/I_1

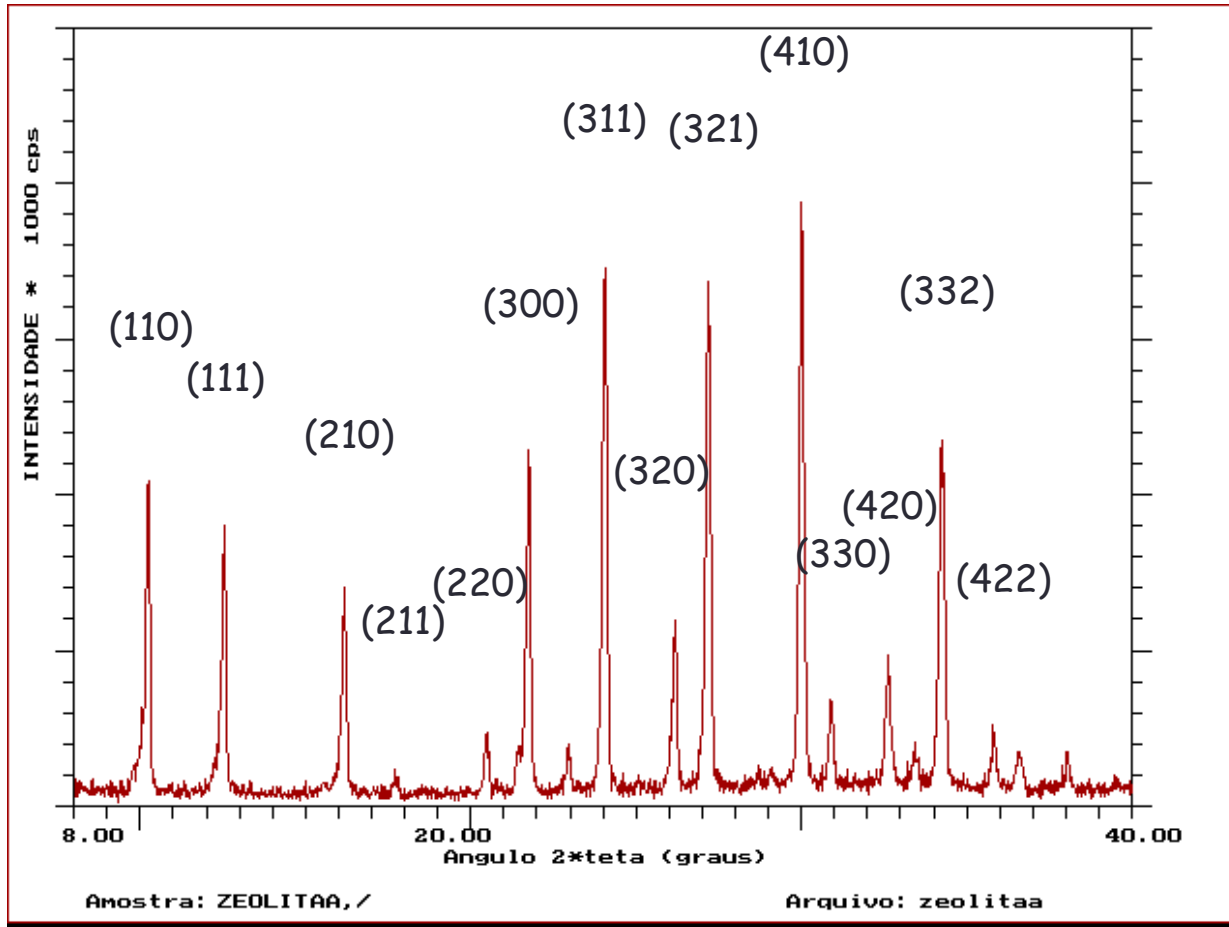
I_1 pico de maior intensidade

Forma

$B(2\theta)$

Largura na metade da altura do pico

Parâmetros de Rede



2θ	I/I_1	h k l
7.193	100	1 0 0
10.156	69	1 1 0
12.449	35	1 1 1
16.085	25	2 1 0
17.632	2	2 1 1
20.368	6	2 2 0
21.638	36	3 0 0
23.960	53	3 1 1
26.077	16	3 2 0
27.077	47	3 2 1
29.913	55	4 1 0

Zeólita A
ICDD - 38-0241

38-0241 Quality: *

CAS Number:

Molecular Weight: 366.97
Volume[CD]: 1869.96
Dx: 0.326 Dm: 1.990

S.G.:

Cell Parameters:
a 12.32 b c
 α β γ

SS/FOM: F30=88(.0081, 42)
I/cor:

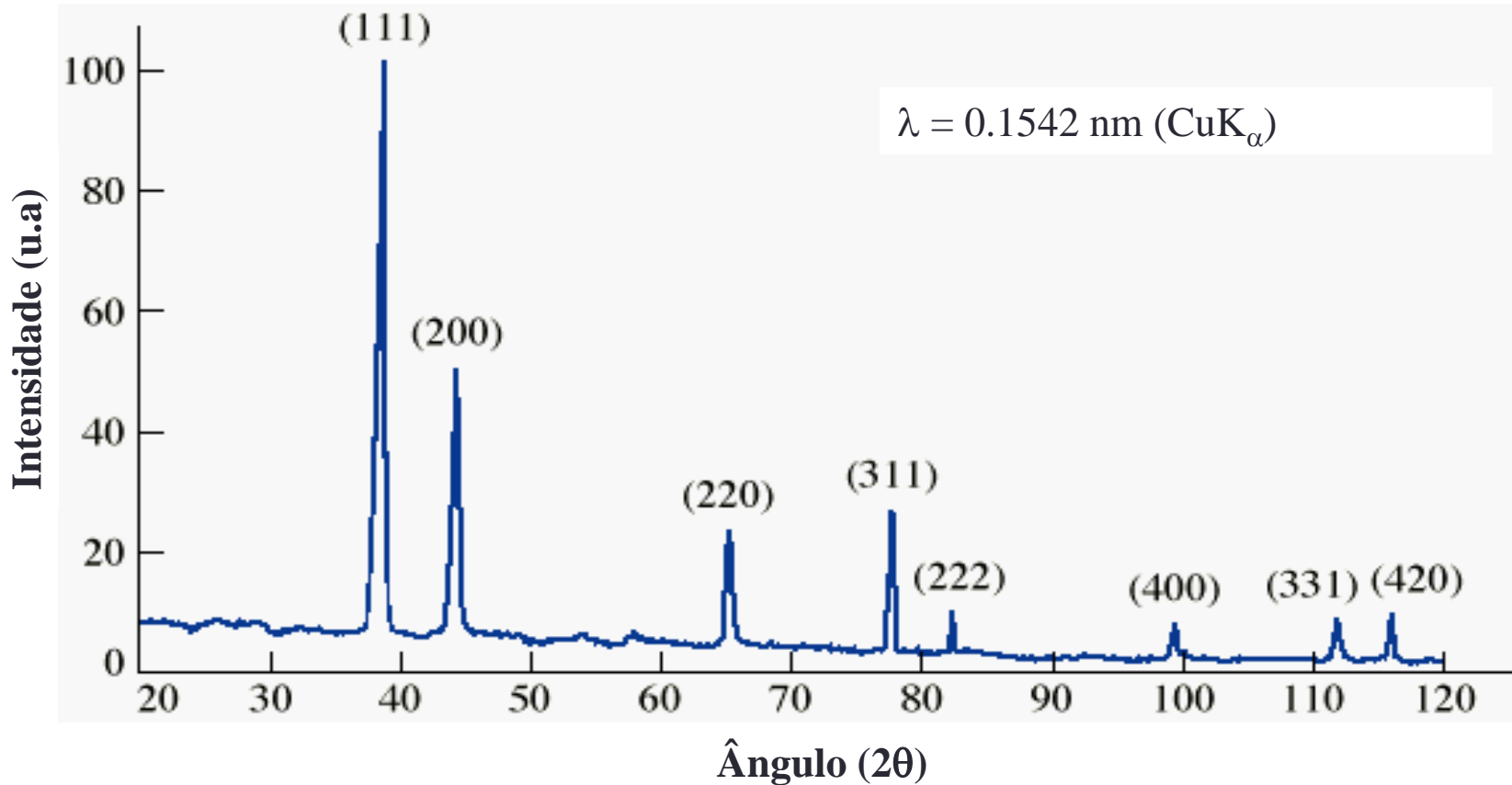
Rad: CuK α
Lambda: 1.5418
Filter:
d-sp: diffractometer

Na2 Al2 Si1.85 O7.7 · 5.1 H2 O
Sodium Aluminum Silicate Hydrate
Ref: Milton, R., 2,882,243, U.S. Patent, (1959)

2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l
7.193	100	1	0	0	35.699	5	4	2	2	52.499	13	5	5	0
10.156	69	1	1	0	36.464	4	4	3	0	54.209	6	7	2	0
12.449	35	1	1	1	37.948	3	5	1	1	54.770	2	7	2	1
16.085	25	2	1	0	39.362	1	5	2	0	56.376	4	7	2	2
17.632	2	2	1	1	40.092	3	5	2	1	57.451	6	7	3	1
20.368	6	2	2	0	41.478	7	4	4	0	58.529	4	6	5	0
21.638	36	3	0	0	42.147	10	4	4	1	60.598	2	7	4	0
23.960	53	3	1	1	42.795	3	5	3	0	61.129	1	7	4	1
26.077	16	3	2	0	43.443	4	5	3	1	62.641	3	8	2	1
27.077	47	3	2	1	44.110	9	6	0	0	63.115	2	6	5	3
29.913	55	4	1	0	47.241	7	5	4	0	65.141	3	7	5	0
30.789	9	3	3	0	47.848	4	5	4	1	65.657	2	7	5	1
32.511	12	4	2	0	49.027	2	6	2	2	66.607	5	8	3	2
33.332	4	4	2	1	49.625	3	6	3	0	68.543	2	9	0	0
34.143	22	3	3	2	51.986	2	7	0	0	69.060	8	9	1	0



- Ex: Espectro de difração para Al



Uma amostra desconhecida é analisada e seus picos comparados com os de materiais conhecidos e tabelados, permitindo assim a identificação do material.

Tamanho do cristalito (Diâmetro médio das partículas)

Equação de Scherrer

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Onde:

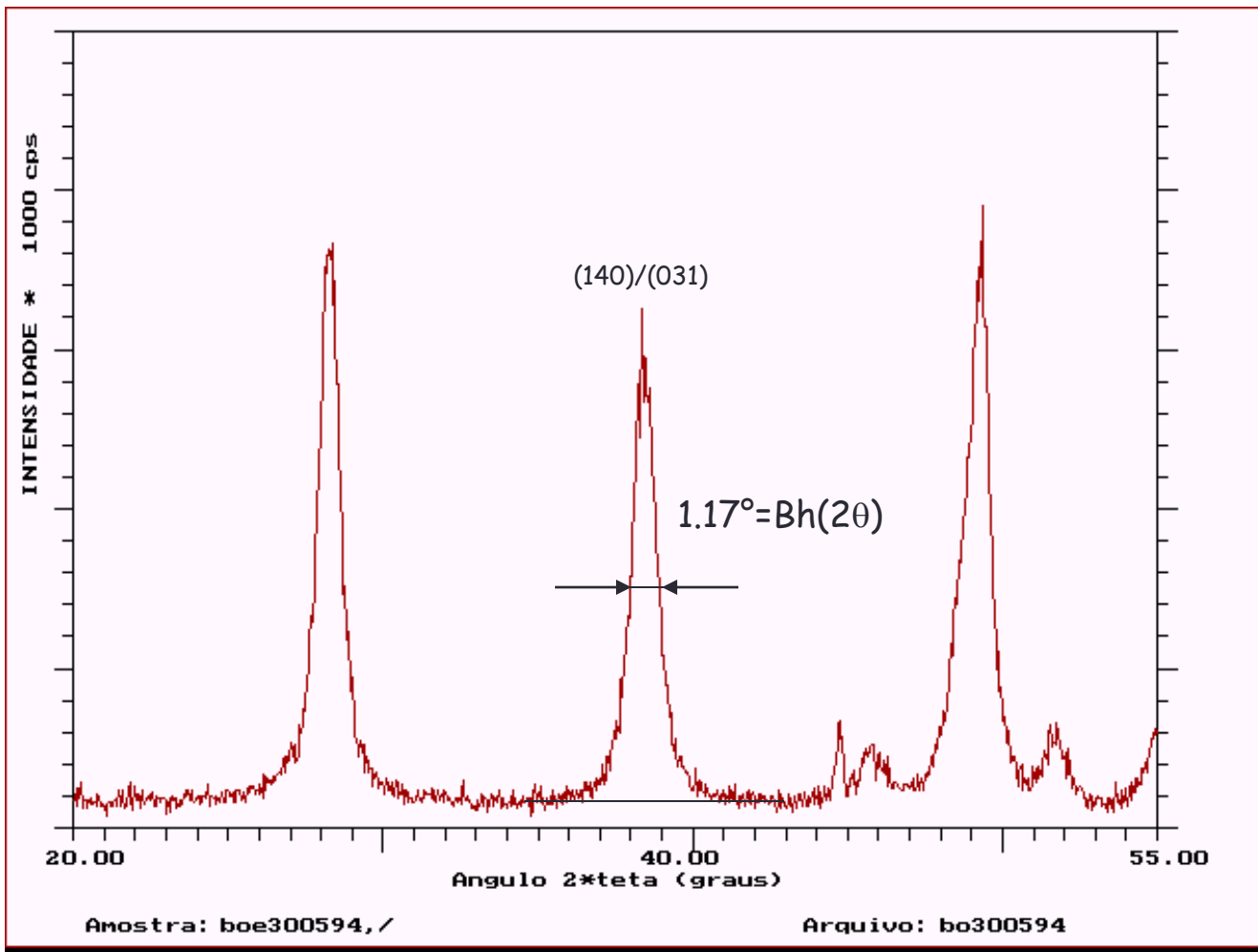
D - diâmetro médio das partículas

K - constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94)

λ - comprimento de onda da radiação eletromagnética

θ - ângulo de difração

β (2θ) - largura na metade da altura do pico de difração



$$TC = \frac{k \lambda}{Bg(2\theta) \cos(\theta)}$$

Dados experimentais:

$$\lambda = 1.54 \text{ \AA}$$

$$2\theta = 19.25^\circ$$

$$k = 0.9$$

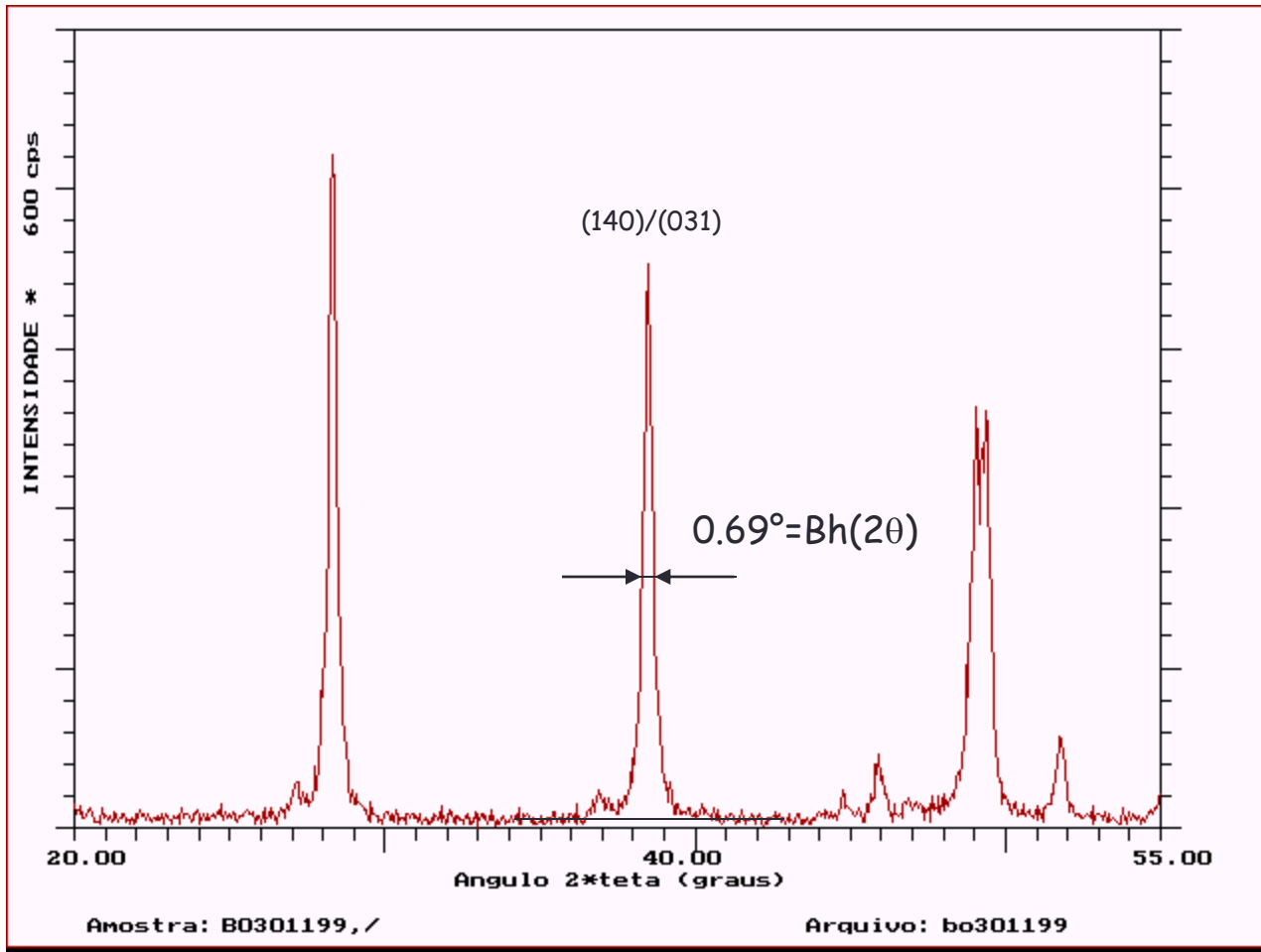
Correção instrumental:

$$Bf = 0.59^\circ$$

$$Bg^2 = Bh^2 - Bf^2$$

$$Bg = 1.01^\circ = 0.0176 \text{ rad}$$

$$TC = 80 \text{ \AA}$$



$$TC = \frac{k \lambda}{Bg(2\theta) \cos(\theta)}$$

Dados experimentais:

$$\lambda = 1.54 \text{ \AA}$$

$$2\theta = 19.25^\circ$$

$$k = 0.9$$

Correção instrumental:

$$Bf = 0.59^\circ$$

$$Bg^2 = Bh^2 - Bf^2$$

$$Bg = 0.69^\circ = 0.012 \text{ rad}$$

$$TC = 230 \text{ \AA}$$

Cada técnica determina algumas propriedades



Mas, várias técnicas juntas...

